

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-182178

(43)Date of publication of application : 23.07.1993

(51)Int.Cl.

G11B 5/704

G11B 5/842

(21)Application number : 04-018420

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 08.01.1992

(72)Inventor : HARASAWA KEN  
EJIRI KIYOMI

## (54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve durability and preservability of a coating film by forming an upper magnetic layer of  $\leq 1\mu\text{m}$  dry thickness and incorporating fatty acids and an org. compd. except fatty acids which is adsorbed or comes into reaction with an inorg. powder into a lower nonmagnetic layer.

CONSTITUTION: A lower nonmagnetic layer containing an inorg. powder dispersed in a binder is formed on a nonmagnetic supporting body, and an upper magnetic layer containing a ferromagnetic powder dispersed in a binder is formed thereon while the lower nonmagnetic layer is in a wet state to produce this magnetic recording medium. The upper magnetic layer has  $\leq 1.0\mu\text{m}$  dry thickness and the lower layer contains fatty acids and an org. compd. except fatty acids which is adsorbed or comes into reaction with the inorg. powder. Further, the lower layer contains fatty acids by  $\leq 2\text{wt.}\%$  of the total weight of the lower and upper layers, and  $\geq 50\text{wt.}\%$  of the fatty acids can be extracted with n-hexane. The org. compd. which is adsorbed or comes into reaction with the inorg. powder is added before or at same time of addition of a binder, mixed, and dispersed, then fatty acids are added thereto to prepare a coating material for the lower nonmagnetic layer.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.06.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2566089

[Date of registration]

03.10.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JP 5-182178

Published on July 23, 1993

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-182178

(43)公開日 平成5年(1993)7月23日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>G 1 1 B 5/704  
5/842

識別記号

庁内整理番号

7215-5D  
Z 7303-5D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 27 頁)

(21)出願番号 特願平4-18420

(22)出願日 平成4年(1992)1月8日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 原澤 建

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富  
士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 江尻 清美

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富  
士写真フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】 磁気記録媒体及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 電磁変換特性が良好な磁気記録媒体を提供すること、及び走行性が良好でかつ保存安定性が良好な磁気記録媒体及びその製造方法を提供すること。

【構成】 非磁性支持体上に無機質粉末を結合剤に分散した下層非磁性層を設け、その上に該下層非磁性層が湿潤状態の内に強磁性粉末を結合剤に分散した上層磁性層を設けた磁気記録媒体において、①前記上層の乾燥厚みが $1.0\mu\text{m}$ 以下であり、且つ前記下層が脂肪酸と前記無機質粉末に吸着、または反応しうる脂肪酸以外の有機化合物を含むこと、②前記上層の乾燥厚みが $1.0\mu\text{m}$ 以下であり、且つ前記下層及び前記上層の総重量に対し $2.0$ 重量%以下の脂肪酸を含み、その内 $n$ -ヘキサンで抽出される脂肪酸量が $50$ 重量%以上であること、③無機質粉末に該無機質粉末に吸着または反応しうる有機化合物を結合剤添加以前あるいは同時に添加し混合分散した後に脂肪酸を加えて下層非磁性層用塗料を調製。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性支持体上に無機質粉末を結合剤に分散した下層非磁性層を設け、その上に該下層非磁性層が湿潤状態の内に強磁性粉末を結合剤に分散した上層磁性層を設けた磁気記録媒体において、前記上層磁性層の乾燥厚みが $1.0\mu\text{m}$ 以下であり、且つ前記下層非磁性層が脂肪酸と前記無機質粉末に吸着、または反応しうる脂肪酸以外の有機化合物を含むことを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 前記下層非磁性層に含まれる無機質粉末が金属酸化物であり、前記有機化合物が $\text{pKa}3$ 以下の有機酸、分子量 $3000$ 以下のエポキシ基含有化合物、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤から選ばれる少なくとも1種の表面処理剤であることを特徴とする請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項3】 非磁性支持体上に無機質粉末を結合剤に分散した下層非磁性層を設け、その上に該下層非磁性層が湿潤状態の内に強磁性粉末を結合剤に分散した上層磁性層を設けた磁気記録媒体において、前記上層磁性層の乾燥厚みが $1.0\mu\text{m}$ 以下であり、且つ前記下層非磁性層及び前記上層磁性層の総重量に対し $2.0$ 重量%以下の脂肪酸を含み、その内 $n$ -ヘキサンで抽出される脂肪酸量が $50$ 重量%以上であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項4】 無機質粉末に該無機質粉末に吸着または反応しうる有機化合物を結合剤添加以前あるいは同時に添加し、混合分散した後に脂肪酸を加えて下層非磁性層用塗料を調製し、得られた塗料を非磁性支持体上に塗布して、下層非磁性層を設け、その上に該下層非磁性層が湿潤状態の内に、強磁性粉末を結合剤に分散した上層磁性層用塗料を塗布し、その後配向、乾燥、平滑化処理を行うことを特徴とする前記上層磁性層の乾燥厚みが $1.0\mu\text{m}$ 以下である磁気記録媒体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、磁気記録媒体、特に $1.0\mu\text{m}$ 以下の非常に薄い磁性層を有する磁気記録媒体に関するものである。更に、詳しくは高密度記録用の塗布型磁気記録媒体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】磁気記録媒体は、録音用テープ、ビデオテープ、コンピューターテープ、ディスクなどとして広く用いられている。磁気記録媒体は年々高密度化され記録波長が短くなっており、記録方式もアナログ方式から、デジタル方式まで検討されている。この高密度化の要求に対して、磁性層に金属薄膜を用いた磁気記録媒体が提案されているが、生産性、腐食等の実用信頼性の点で強磁性粉末を結合剤中に分散して、支持体上に塗布したいわゆる塗布型の磁気記録媒体が優れる。しかしながら、金属薄膜に対して塗布型媒体は磁性物の充填度が

低いために、電磁変換特性が劣る。塗布型磁気記録媒体としては、強磁性酸化鉄、 $\text{Co}$ 変性強磁性酸化鉄、 $\text{CrO}_2$ 、強磁性合金粉末等を結合剤中に分散した磁性層を非磁性支持体に塗設したものが広く用いられる。

【0003】塗布型磁気記録媒体の電磁変換特性の向上には、強磁性粉末の磁気特性の改良、表面の平滑化などがあり、種々の方法が提案されているが、高密度化に対しては充分なものではない。また、近年、高密度化と共に記録波長が短くなる傾向にあり、磁性層の厚さが厚いと出力が低下する記録時の自己減磁損失、再生時の厚味損失の問題が大きくなっている。

【0004】このため、磁性層を薄くすることが行われているが、磁性層を約 $2\mu\text{m}$ 以下に薄くすると磁性層の表面に非磁性支持体の影響が現れやすくなり、電磁変換特性やドロップアウトの悪化傾向が見られる。このため、特開昭57-198536号公報の如く、支持体表面の非磁性の厚い下層を設けてから磁性層を上層として設けるようにすれば前記の支持体の表面粗さの影響は解消することができるが、ヘッド磨耗や耐久性が改善されないという問題があった。これは、従来、非磁性下層として熱硬化系樹脂を結合剤として用いているので、下層が硬化し、磁性層とヘッドとの摩擦や他の部材との接触が無緩衝状態で行われることや、このような下層を有する磁気記録媒体がやや可撓性に乏しい等のことに起因していると考えられる。これを解消するために、下層に非硬化系樹脂を結合剤として用いることが考えられるが、従来の方法では、下層を塗布乾燥後磁性層を上層として塗布する場合、下層が上層の塗布液の有機溶剤により膨潤し、上層の塗布液に乱流を起こさせる等の影響を与え磁性層の表面性を悪くし、電磁変換特性を低下させる等の問題を生じる。また、磁性層を薄層化するためには、塗布量を減らすこととか、もしくは磁性塗布液に溶剤を多量に加えて濃度を薄くすることが考えられる。前者を取る場合、塗布量を減らすと塗布後に十分なレベルングの時間がなく、乾燥が始まるために、塗布欠陥、例えば、スジや刻印のパターンが残るといった問題が発生し、歩留りが非常に悪くなる。後者の方法を取った場合、磁性塗布液の濃度が希薄であると、できあがった塗膜に空隙が多く、十分な磁性体充填性が得られないことなど、種々の弊害をもたらす。特開昭62-154225号公報の発明ではこのように歩留りが悪いことが大きな問題であった。

【0005】本出願人は、これらの問題を解決する一つの手段として、特開昭63-191315号、同63-187418号の各公報に記載されているような同時重層塗布方式を用いて下層に非磁性の層を設け、この下層が湿潤状態の間に強磁性粉末を含有する上層磁性層を設ける方法を採用することにより、塗布欠陥のない、生産性に優れ、しかも再生出力、 $\text{C/N}$ 等の電磁変換特性、

走行耐久性を改善できる磁気記録媒体を提案した。

【0006】しかしながら、このような方法を適用してもなお、下記の問題点を解決することはできなかった。上述のような同時重層塗布技術においては、磁性面を平滑にするために下層に用いる粉体を微粒子化して下層非磁性層の表面性を確保して磁性層の表面性を改善できるのではないかと考えられる。しかしながら、このような微粒子を使用した場合、この微粒子は凝集しやすく、かえって下層の表面性を悪化させひいては磁性層の表面性を不良にするという問題がある。この問題は、磁性層を更に薄層化させて電磁変換特性を改善しようとしても下層の粉体の分散性が悪いために磁性層と下層との界面の制御が困難になり、その界面が乱れ、均一な磁性層が得られないという問題もある。また、微粒子の表面積が大きくなるので磁性層もしくは非磁性層に含まれる潤滑剤を吸着もしくは吸収し、磁性層表面における潤滑剤の量を著しく低減させる。従って、磁気記録媒体の摩擦係数の上昇にともなうジッター、スチルライフの低下が顕在化するという問題がある。

【0007】非磁性粉末の分散性を改善するために、非磁性粉末の表面を従来公知の処理剤、例えば、TiO<sub>2</sub>、シリカ等の非磁性粉末に対し、ペンタエリトリト、トリメチロールプロパンなどのポリオール、脂肪酸などの有機酸、トリエタノールアミン、トリメチロールアミンと言ったアルカノールアミン、シリコン樹脂、アルキルクロロシランなどのシリコン系で処理する方法が知られているが、これらの表面処理剤は、分散性は向上するが、走行性の改善はみられないという問題がある。また、走行性を改善するために潤滑剤を多量に使用すると塗膜強度が低減するという問題がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、電磁変換特性が良好な磁気記録媒体を提供すること、及び走行性が良好でかつ保存安定性が良好な磁気記録媒体及びその製造方法を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記①～③に記載のものであり、これにより上記課題を解決することができる。

① 非磁性支持体上に無機質粉末を結合剤に分散した下層非磁性層を設け、その上に該下層非磁性層が湿潤状態の内に強磁性粉末を結合剤に分散した上層磁性層を設けた磁気記録媒体において、前記上層磁性層の乾燥厚みが1.0μm以下であり、且つ前記下層非磁性層が脂肪酸と前記無機質粉末に吸着、または反応しうる脂肪酸以外の有機化合物を含むことを特徴とする磁気記録媒体、好ましくは、前記下層非磁性層に含まれる無機質粉末が金属酸化物であり、前記有機化合物がpKa3以下の有機酸、分子量3000以下のエポキシ基含有化合物、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤から選

ばれる少なくとも1種の表面処理剤であることを特徴とする磁気記録媒体。

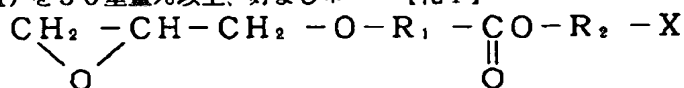
【0010】② 非磁性支持体上に無機質粉末を結合剤に分散した下層非磁性層を設け、その上に該下層非磁性層が湿潤状態の内に強磁性粉末を結合剤に分散した上層磁性層を設けた磁気記録媒体において、前記上層磁性層の乾燥厚みが1.0μm以下であり、且つ前記下層非磁性層及び前記上層磁性層の総重量に対し2.0重量%以下の脂肪酸を含み、その内n-ヘキサンで抽出される脂肪酸量が50重量%以上であることを特徴とする磁気記録媒体。

【0011】③ 無機質粉末に該無機質粉末に吸着または反応しうる有機化合物を結合剤添加以前あるいは同時に添加し、混合分散した後に脂肪酸を加えて下層非磁性層用塗料を調製し、得られた塗料を非磁性支持体上に塗布して、下層非磁性層を設け、その上に該下層非磁性層が湿潤状態の内に、強磁性粉末を結合剤に分散した上層磁性層用塗料を塗布し、その後配向、乾燥、平滑化処理を行うことを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【0012】本発明は、下層非磁性層の無機質粉末の分散性を改善して下層非磁性層と上層磁性層との界面の制御を容易にして上層磁性層の表面性を確保すると共に下層非磁性層に含まれる無機質粉末と脂肪酸との相互作用を制御することにより、下層非磁性層及び上層磁性層中の脂肪酸量を制御して、上層磁性層の走行耐久性を改善すると共に特に短波長記録における電磁変換特性を改善したものである。そして、本発明は、乾燥膜厚が1μm以下の上層磁性層（以下、単に磁性層または上層とも言う。）を下層非磁性層（以下、単に非磁性層あるいは下層とも言う。）に塗布欠陥がなく設けるために下層塗布液に無機質粉末を含ませたものを使用し、非磁性支持体上にまず該下層が湿潤状態の内に該上層を塗設することを特徴とする。即ち、本発明は、ピンホール、すじなどの塗布欠陥を抑えた大量生産性に優れた磁性層の極めて薄い、強磁性金属薄膜に匹敵する性能をも有する走行耐久性に優れた磁気記録媒体を提供するものである。

【0013】本発明①について説明する。本発明①は、下層非磁性層に脂肪酸と脂肪酸以外の無機質粉末に吸着、または反応しうる有機化合物を含むことを特徴とする。そして、下層非磁性層に含まれる無機質粉末は、該有機化合物と吸着または反応して無機質粉末表面に担持された状態が確保される。即ち、本発明は、無機質粉末と脂肪酸との吸着状態の割合あるいは確率を相対的に低減せしめようとするものである。言い換えれば、その結果、下層に含まれる脂肪酸は、無機質粉末と吸着していない遊離状態のものの割合が多くなり、該脂肪酸は上層磁性層表面へ徐々に滲み出て、走行性を改善する機能を果たすものである。また、該遊離状態の脂肪酸量が従来より大きくなったので磁気記録媒体中に含有される脂肪酸の絶対量を従来より低減でき、その結果磁気記録媒体

【0017】本発明②は、磁気記録媒体の上層及び下層における脂肪酸の全体量と無機質粉末と吸着もしくは反応していない遊離の脂肪酸量（以下、遊離の脂肪酸を遊離脂肪酸と言う）を規定したものである。該遊離脂肪酸は、*n*-ヘキサンで容易に抽出され得るが、遊離脂肪酸でない無機質粉末に吸着した脂肪酸はほとんど抽出されないという性質に基づいて規定したものである。即ち、本発明は、脂肪酸が下層及び上層の総重量に対し2.0重量%以下、好ましくは1.5重量%以下になるよう含有させた磁気記録媒体が、*n*-ヘキサンで抽出される脂肪酸量（即ち遊離脂肪酸量）を50重量%以上、好まし



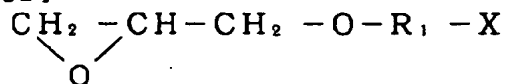
【化 1】

7

8

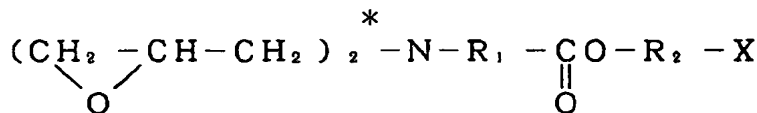
【0023】

【化2】



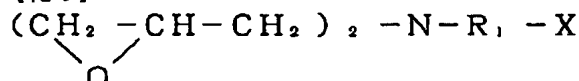
\* 【0024】

【化3】



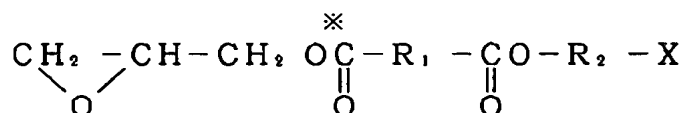
【0025】

【化4】



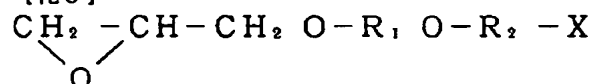
※ 【0026】

10 【化5】



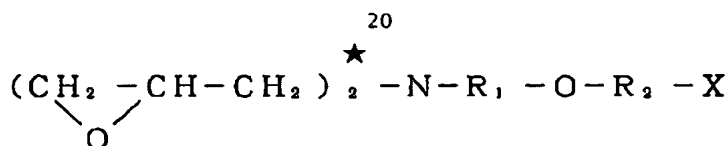
【0027】

【化6】



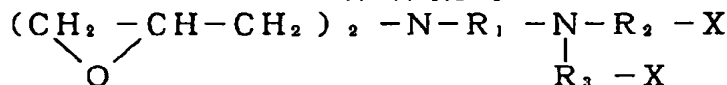
★ 【0028】

【化7】



【0029】

☆ ☆ 【化8】



【0030】シランカップリング剤の具体例としては以下のものが挙げられる。ビニルエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシランなどがある。

【0031】チタネート系カップリング剤の具体例として、以下のものが挙げられる。イソプロピルトリオクステアロイルチタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチル-アミノエチル)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリロキシメチルトリブチル)ビス(トリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリンイソステアロイルチタネート、イソ

プロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリアミルチタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネートなどがある。

【0032】これら有機化合物の添加量としては、無機質粉末のBET法による比表面積に対して0.3~30 μmol/m<sup>2</sup>が望まれ、更に好ましくは、1~10 μmol/m<sup>2</sup>である。本発明は上層と下層の界面が平坦で上層磁性層厚味ができるだけ一様であることが望ましく、そのための手段として本発明は寄与し得る因子を含むものであるが、更にこれを満足するためには他の制御因子を選択することが好ましい。

【0033】この界面の変動あるいは乱れを制御するための具体的手段としては、以下の2つが例示される。第1の手段は、磁性層の磁性塗料と下層非磁性層の各分散液のチキソトロピー性を互いに近似するように制御することであり、第2の手段は、下層非磁性層と磁性層に含まれる粉体のサイズ、形状を規定して力学的に上層および下層に混合領域が生じないように制御することである。

30

40

50

【0034】第1の手段の具体的方法としては、各塗布液が、剪断速度 $10^4 \text{ sec}^{-1}$ での剪断応力 $A10^4$ と剪断速度 $10 \text{ sec}^{-1}$ での剪断応力 $A10$ との比 $A10^4/A10$ を $100 \geq A10^4/A10 \geq 3$ に調整することが挙げられる。第2の手段としては、下層非磁性層と上層磁性層との界面において混合領域が生じないようにするため、下層非磁性層に針状非磁性粉末あるいは鱗片状非磁性粉末を用いることが挙げられる。従来の粒状の非磁性粉末に比べ、針状の非磁性粉末が整列して存在すると未乾燥状態でも強固な塗膜を形成し、上層磁性層の強磁性粉末が回転しても、その界面で混合を生じないように制御できる。又、混合領域が生じないようにするためのもう1つの手段は下層非磁性層に鱗片状の非磁性粉末を用いて、いわばタイル状に敷きつめることであり、上記と同様、上層磁性層の強磁性粉末が回転してもその界面で混合が生じないようにできる。

【0035】そしてこれらの調整に係わる因子には、例えば、分散される無機質粉末あるいは磁性粉末に関しては、(1)粒子サイズ(比表面積、平均一次粒子径等)、(2)構造(吸油量、粒子形態等)、(3)粉体表面の性質(pH、加熱減量等)、(4)粒子の吸引力( $\sigma$ 、等)等、結合剤に関しては、(1)分子量、(2)官能基の種類等、溶剤に関しては(1)種類(極性等)、(2)結合剤溶解性、(3)溶剤処方量等、含水率等が挙げられる。

【0036】また、本発明の磁気記録媒体は、界面における厚味変動(即ち、該界面の厚み方向における変動幅)の平均値 $\Delta d$ が磁性層の乾燥厚味平均値 $d$ の $1/2$ 以下であることが好ましく、また、磁性層厚味の標準偏差 $3\sigma$ は、 $0.6 \mu\text{m}$ 、好ましくは $\sigma$ が $0.2 \mu\text{m}$ 以下である。すなわち $3\sigma$ が $0.6 \mu\text{m}$ 以下は各セグメントの97%のものが $0.6 \mu\text{m}$ 以下に入っていればよいことを意味する。又、 $3\sigma \leq 6d/10$ であることが好ましい。

【0037】これら $d$ 、 $\Delta d$ 、 $\sigma$ は以下のように求められる。磁気記録媒体を長手方向にわたってダイヤモンドカッターで約 $0.1 \mu\text{m}$ の厚みに切り出し、透過型電子顕微鏡で倍率 $10000 \sim 100000$ 倍、好ましくは $20000 \sim 50000$ 倍で観察し、その写真撮影を行う(写真のプリントサイズはA4～A5である)。その後、上層磁性層、下層非磁性層の強磁性粉末や無機質粉末の形状差に注目して界面を目視判断して、黒く縁取り、かつ磁性層表面も同様に黒く縁取りする。まず、 $\Delta d$ の求め方について述べる。前述の縁取りをした上層磁性層と下層非磁性層の界面の山又は谷との距離を $\Delta d$ とする。又、標準偏差 $\sigma$ の求め方は、前述の如く縁取りし、その後Zeiss社製画像処理装置IBAS2にて縁取りした線の間隔の長さを測定する。磁性層厚の測定は長さ $21 \text{ cm}$ の間隔を $100 \sim 300$ のセグメント化してその数だけ行い、 $d$ を求めた。

【0038】標準偏差 $\sigma$ は、各セグメントでの厚みを $x_i$ 、とすると下記数1で表される。

【0039】

【数1】

$$\text{標準偏差 } \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - d)^2}{n}}$$

$$n = 100 \sim 300$$

10

【0040】前述の $\Delta d$ は界面での変動にのみ着目したものであるが、平均厚味 $d$ の標準偏差 $\sigma$ は上層磁性層の表面粗さの要素と界面での変動の両者を含んだ上層磁性層の厚味の変動を意味する。この界面の変動は $3\sigma$ が $0.6 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。これにより、磁性層厚みの一様性を確保すると共に表面粗さ $R_a$ を $R_a \leq \lambda/50$ 、即ち $\lambda/R_a$ を50以上、好ましくは75以上、更に好ましくは100以上に規制することができる。ここで、 $R_a$ は、光干渉粗さ計を用いて測定した中心線平均粗さを測定した値をさす。

20

【0041】更に、最短記録波長 $\lambda$ に対して $\lambda/4 \leq d \leq 3\lambda$ 、好ましくは、 $\lambda/4 \leq d \leq 2\lambda$ (即ち、 $0.25 \leq d/\lambda \leq 2$ )かつ磁性層の表面粗さ $R_a$ が $R_a \leq \lambda/50$ の関係にあることが好ましい。これにより再生出力変動、振幅変調ノイズを防止し、高再生出力、高C/Nを実現することができる。

【0042】本発明において、最短記録波長 $\lambda$ は、磁気記録媒体の種類により種々異なるが、例えば、 $8 \text{ mm}$ メタルビデオでは $0.7 \mu\text{m}$ 、デジタルビデオでは、 $0.5 \mu\text{m}$ 、デジタルオーディオでは $0.67 \mu\text{m}$ が挙げられる。該磁性層厚みは、前記の通り実測して求められるが、蛍光X線で磁性層中に特有に含まれる元素について、既知厚みの磁性層サンプルを測定し、検量線を作成し、次いで、未知資料のサンプルの厚みを蛍光X線の強度から求めることもできる。

30

【0043】又、本発明は、磁性層表面の走査型トンネル顕微鏡(STM)法による2乗平均粗さ $R_{rms}$ が前記磁性層の乾燥厚味平均値 $d$ との間に $30 \leq d/R_{rms}$ の関係にあることが好ましい。磁性層厚味が薄くなると、自己減磁損失が低減して出力向上が図れるはずであるが、磁性層厚味低減により押されしろが少なくなるためにカレンダー成形性が悪くなり、表面粗さが大きくなる。自己減磁損失低減による出力向上を図るためには上式の関係を満たすSTMによる表面粗さが好ましい。

40

【0044】AFMによる $R_{rms}$ は、 $10 \text{ nm}$ 以下が好ましい。 $3d-MIRAU$ で測定した光干渉表面粗さ $R_a$ は $1 \sim 4 \text{ nm}$ 、 $R_{rms}$ は $1.3 \sim 6 \text{ nm}$ 、P-V値(Peak-Valley)値は、 $80 \text{ nm}$ 以下であることが好ましい。磁性層表面の光沢度は、カレンダー処理後で $250 \sim 400\%$ が好ましい。このような表面性

50

を達成するには、例えば、本発明の条件内で更に以下の4つの条件の少なくとも1つをも満足することによって達成できる。

(1) 下層非磁性層に含まれる非磁性粉末がモース硬度3以上の無機質粉末を含み、上層磁性層に含まれる強磁性粉末が針状の強磁性粉末であり、前記無機質粉末の平均粒径が針状の強磁性粉末の結晶子サイズの1/2~4倍であること。

(2) 下層非磁性層に含まれる非磁性粉末がモース硬度3以上の無機質粉末を含み、上層磁性層に含まれる強磁性粉末が針状の強磁性粉末であり、前記無機質粉末の平均粒径が針状の強磁性粉末の長軸長の1/3以下であること。

(3) 上層磁性層に含まれる強磁性粉末が、磁化容易軸が平板の垂直方向にある六角板状の強磁性粉末であり、且つ下層非磁性層に含まれる非磁性粉末が無機質粉末を含み、その平均粒径が前記上層磁性層に含まれる強磁性粉末の板径以下であること。

(4) 下層非磁性層に含まれる無機質粉末が無機質酸化物で被覆された表面層を有する無機質非磁性粉末を含むこと。

【0045】(1)~(3)は、上層磁性層の強磁性粉末と下層非磁性層の無機質粉末のサイズ及び形状を限定して下層非磁性層の表面性を確保すると共に無機質粉末は強磁性粉末を力学的に安定して整列させるサイズとしたものである。また、又、無機質粉末の下層における体積充填率は好ましくは20~60%、更に好ましくは25~55%の範囲であることが望ましい。

【0046】また、無機質粉末は、非磁性粉末のうち重量比率で60%以上含むことが好ましく、無機質粉末としては、金属酸化物、アルカリ土類金属塩等であることが好ましい。また、カーボンブラックを添加することにより公知の効果(例えば、表面電気抵抗を低減する)を期待できるので、上記無機質粉末と組み合わせて使用することが好ましいが、カーボンは分散性が非常に悪いので、カーボン単独では十分な電磁変換特性を確保することができない。良好な分散性を得るためには重量比率で60%以上を金属酸化物、金属、アルカリ土類金属塩から選択する必要がある。無機質粉末が非磁性粉末の重量比率で60%未満、カーボンブラックが非磁性粉末の40%以上であると分散性が不十分となり所望の電磁変換特性を得ることができなくなる。

【0047】また、磁性層の厚味が長軸長の5倍以下であるとカレンダーによる充填度向上がめざましく、より電磁変換特性の優れた磁気記録媒体が得られる。次に

(4)について説明する。下層非磁性層に含まれる無機質粉末の表面に被覆される無機質酸化物としては、好ましくは $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $ZnO$ 等が好ましく、更に好ましいのは $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ である。これら

は、組み合わせて使用してもよいし、単独で用いることもできる。又、目的に応じて共沈させた表面処理槽を用いても良いし、先ずアルミナで処理した後にその表層をシリカで処理する構造、その逆の構造を取ることもできる。また、表面処理層は、目的に応じて多孔質層にしても構わないが、均質で密である方が一般には好ましい。

【0048】以下、本発明①~③が選択可能な一般的事項について述べる。本発明に使用できる無機質粉末は、例えば、金属、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物等の非磁性無機質粉末が挙げられる。具体的には $TiO_2$  (ルチル、アナターゼ)、 $TiO_x$ 、酸化セリウム、酸化スズ、酸化タングステン、 $ZnO$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $\alpha$ 化率90%以上の $\alpha$ アルミナ、 $\beta$ アルミナ、 $\gamma$ アルミナ、 $\alpha$ 酸化鉄、ゲータイト、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイド、酸化マグネシウム、窒化硼素、2硫化モリブデン、酸化銅、 $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $BaSO_4$ 、炭化珪素、炭化チタンなどが単独または組み合わせて使用される。これら無機質粉末の形状、サイズ等は任意であり、これらは必要に応じて異なる無機質粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒径分布等を選択することもできる。

【0049】無機質粉末としては、次のものが好ましい。タッパ密度は0.05~2g/cc、好ましくは0.2~1.5g/cc。含水率は0.1~5%、好ましくは0.2~3%。pHは2~11、特に4~10が好ましい。比表面積は、1~100m<sup>2</sup>/g、好ましくは5~70m<sup>2</sup>/g、更に好ましくは7~50m<sup>2</sup>/gである。結晶子サイズは0.01 $\mu$ m~2 $\mu$ mが好ましい。粒子サイズとしては、粒状にあっては、平均粒径0.1 $\mu$ m以下、好ましくは0.08以下であり、針状にあっては長軸長0.05~1.0 $\mu$ m、好ましくは0.05~0.5 $\mu$ m、針状比5~20、好ましくは5~15の範囲から選択される。DBPを用いた吸油量は5~100ml/100g、好ましくは10~80ml/100g、更に好ましくは20~60ml/100gである。SA(ステアリン酸)吸着量は1~20 $\mu$ mol/m<sup>2</sup>、更に好ましくは2~15 $\mu$ mol/m<sup>2</sup>である。粉体表面のラフネスファクターは0.8~1.5が好ましく、更に好ましくは2~15 $\mu$ mol/m<sup>2</sup>である。25℃での水への湿潤熱は200erg/cm<sup>2</sup>~600erg/cm<sup>2</sup>が好ましい。また、この湿潤熱の範囲にある溶媒を使用することができる。100~400℃での表面の水分子の量は1~10個/100Åが適当である。水中での等電点のpHは3~9の間にあることが好ましい。比重は1~12、好ましくは3~6である。

【0050】上記の無機質粉末は必ずしも100%純粋である必要はなく、目的に応じて表面を他の化合物、例

10

20

30

40

50



えば、Al、Si、Ti、Zr、Sn、Sb、Zn等の各化合物で処理し、それらの酸化物を表面に形成してもよい。その際、純度は70%以上であれば効果を減ずることにはならない。強熱減量は20%以下であることが好ましい。

【0051】本発明に用いられる無機質粉末の具体的な例としては、昭和電工社製UA5600、UA5605、住友化学社製AKP-20、AKP-30、AKP-50、HIT-55、HIT-100、ZA-G1、日本化学工業社製G5、G7、S-1、戸田工業社製TF-100、TF-120、TF-140、R516、石原産業社製TTO-51B、TTO-55A、TTO-55B、TTO-55C、TTO-55S、TTO-55D、FT-1000、FT-2000、FTL-100、FTL-200、M-1、S-1、SN-100、R-820、R-830、R-930、R-550、CR-50、CR-80、R-680、TY-50、チタン工業社製ECT-52、STT-4D、STT-30D、STT-30、STT-65C、三菱マテリアル社製T-1、日本触媒社製NS-O、NS-3Y、NS-8Y、テイカ社製MT-100S、MT-100T、MT-150W、MT-500B、MT-600B、MT-100E、堺化学社製FINEX-25、BF-1、BF-10、BF-20、BF-1L、BF-10P、同和工業社製DEFIC-Y、DEFIC-R、チタン工業社製Y-LOP及びそれを焼成した物である。

【0052】本発明に使用される非磁性無機質粉末としては、特に酸化チタン（特に二酸化チタン）が好ましい。以下、この酸化チタンの製法を詳しく記す。酸化チタンの製法は主に硫酸法と塩素法がある。硫酸法は、イルミナイトの原鉱石を硫酸で蒸留し、Ti、Feなどを硫酸塩として抽出する。硫酸鉄を晶析分離して除き、残りの硫酸チタン溶液を濾過精製後、熱加水分解を行って、含水酸化チタンを沈殿させる。これを濾過洗浄後、夾雑物質を洗浄除去し、粒径調節剤などを添加した後、80~1000℃で焼成すれば粗酸化チタンとなる。ルチル型とアナターゼ型は加水分解の時に添加される核材の種類によりわけられる。この粗酸化チタンを粉碎、整粒、表面処理などを施して作成する。塩素法は原鉱石天然ルチルや合成ルチルが用いられる。鉱石は高温還元状態で塩素化され、TiはTiCl<sub>4</sub>、FeはFeCl<sub>3</sub>となり、冷却により固体となった酸化鉄は液体のTiCl<sub>4</sub>と分離される。得られた粗TiCl<sub>4</sub>は精留により精製した後、核生成剤を添加し、1000℃以上の温度で酸素と瞬間的に反応させ、粗酸化チタンを得る。この酸化分解工程で生成した粗酸化チタンに顔料的性質を与えるための仕上げ方法は硫酸法と同じである。

【0053】また、本発明は下層にカーボンブラックを使用することができ、公知の効果であるR<sub>s</sub>（表面電気

抵抗）等を下げることにもできる。このカーボンブラックとしてはゴム用ファーネス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。比表面積は100~500m<sup>2</sup>/g、好ましくは150~400、DBP吸油量は20~400ml/100g、好ましくは30~200ml/100gである。平均粒径は5μm~80μm、好ましくは10~50μm、更に好ましくは10~40μmである。pHは2~10、含水率は0.1~10%、タッパ密度は0.1~1g/ccが好ましい。

【0054】本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製、BLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、800、880、700、VULCAN XC-72、三菱化成工業社製#3050、#3150、#3250、#3750、#3950、#2400B、#2300、#1000、#970、#950、#900、#850、#650、#40、MA40、MA-600、コロンビアカーボン社製、CONDUCTEX SC、RAVEN社製8800、8000、7000、5750、5250、3500、2100、2000、1800、1500、1255、1250、アクゾー社製ケッチェンブラックECなどが挙げられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても表面の一部をグラファイト化したものを使用しても構わない。また、カーボンブラックを非磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは単独、または組み合わせで該無機質粉末に対し0.1~30%の範囲で使用することができる。

【0055】本発明で使用できるカーボンブラックは、例えば（「カーボンブラック便覧」、カーボンブラック協会編）を参考にすることができる。本発明に使用される非磁性有機質粉末は、アクリルスチレン系樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、フタロシアニン系顔料が挙げられるが、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化エチレン樹脂粉末が使用される。その製法は、特開昭62-18564号、同60-255827号の各公報に記載されているようなものが使用できる。

【0056】これらの非磁性粉末は、通常、結合剤に対して、重量比率で20~0.1、体積比率で10~0.1の範囲で用いられる。なお、一般の磁気記録媒体においては下塗層を設けることが行われているが、これは支持体と磁性層等の接着力を向上させるために設けられるものであって、厚さも0.5μm以下で本発明の下層非磁性層とは異なるものである。本発明においても下層と支持体との接着力を向上させるために下塗層を設けることが好ましい。

【0057】本発明の磁性層に使用する強磁性粉末としては磁性酸化鉄 $\text{FeO}_x$  ( $x=1.33\sim1.5$ )、 $\text{Co}$ 変性 $\text{FeO}_x$  ( $x=1.33\sim1.5$ )、 $\text{Fe}$ または $\text{Ni}$ または $\text{Co}$ を主成分(75%以上)とする強磁性合金粉末、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライトなど公知の強磁性粉末が使用できるが、強磁性合金粉末が更に好ましい。これらの強磁性粉末には所定の原子以外に $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Te}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Re}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Hg}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{B}$ などの原子を含んでもかまわない。これらの強磁性粉末にはあとで述べる分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帯電防止剤などで分散前にあらかじめ処理を行ってもかまわない。具体的には、特公昭44-14090号、特公昭45-18372号、特公昭47-22062号、特公昭47-22513号、特公昭46-28466号、特公昭46-38755号、特公昭47-4286号、特公昭47-12422号、特公昭47-17284号、特公昭47-18509号、特公昭47-18573号、特公昭39-10307号、特公昭48-39639号、米国特許第3026215号、同3031341号、同3100194号、同3242005号、同3389014号などに記載されている。

【0058】上記強磁性粉末の中で強磁性合金粉末については少量の水酸化物、または酸化物を含んでもよい。強磁性合金粉末の公知の製造方法により得られたものを用いることができ、下記の方法をあげることができる。複合有機酸塩(主としてシュウ酸塩)と水素などの還元性気体で還元する方法、酸化鉄を水素などの還元性気体で還元して $\text{Fe}$ あるいは $\text{Fe-Co}$ 粒子などを得る方法、金属カルボニル化合物を熱分解する方法、強磁性金属の水溶液に水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸塩あるいはヒドラジンなどの還元剤を添加して還元する方法、金属を低圧の不活性気体中で蒸発させて微粉末を得る方法などである。このようにして得られた強磁性合金粉末は公知の徐酸化処理、すなわち有機溶剤に浸漬したのち乾燥させる方法、有機溶剤に浸漬したのち酸素含有ガスを送り込んで表面に酸化膜を形成したのち乾燥させる方法、有機溶剤を用いず酸素ガスと不活性ガスの分圧を調整して表面に酸化皮膜を形成する方法のいずれを施したもので用いることができる。

【0059】本発明の上層磁性層の強磁性粉末を $\text{BET}$ 法による比表面積で表せば $25\sim80\text{ m}^2/\text{g}$ であり、好ましくは $40\sim70\text{ m}^2/\text{g}$ である。 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以下ではノイズが高くなり、 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上では表面性が得にくく好ましくない。本発明の上層磁性層の強磁性粉末の結晶子サイズは $450\sim100\text{ \AA}$ であり、好ましくは $350\sim100\text{ \AA}$ である。酸化鉄磁性粉末の $\sigma_s$ は $50\text{ emu/g}$ 以上、好ましくは $70\text{ emu/g}$ 以上で

あり、強磁性金属粉末の場合は $100\text{ emu/g}$ 以上が好ましく、更に好ましくは $110\text{ emu/g}\sim170\text{ emu/g}$ である。抗磁力は $1100\text{ Oe}$ 以上、 $2500\text{ Oe}$ 以下が好ましく、更に好ましくは $1400\text{ Oe}$ 以上 $2000\text{ Oe}$ 以下である。強磁性粉末の針状比は18以下が好ましく、更に好ましくは12以下である。

【0060】強磁性粉末の $r1500$ は1.5以下であることが好ましい。さらに好ましくは $r1500$ は1.0以下である。 $r1500$ とは磁気記録媒体を飽和磁化したのち反対の向きに $1500\text{ Oe}$ の磁場をかけたとき反転せずに残っている磁化量の%を示すものである。強磁性粉末の含水率は $0.01\sim2\%$ とするのが好ましい。結合剤の種類によって強磁性粉末の含水率は最適化するのが好ましい。 $\gamma$ 酸化鉄のタップ密度は $0.5\text{ g/cc}$ 以上が好ましく、 $0.8\text{ g/cc}$ 以上がさらに好ましい。合金粉末の場合は、 $0.2\sim0.8\text{ g/cc}$ が好ましく、 $0.8\text{ g/cc}$ 以上を使用すると強磁性粉末の圧密過程で酸化が進みやすく、十分な飽和磁化( $\sigma_s$ )を得ることが困難になる。 $0.2\text{ cc/g}$ 以下では分散が不十分になりやすい。

【0061】 $\gamma$ 酸化鉄を用いる場合、2価の鉄の3価の鉄に対する比は好ましくは $0\sim20\%$ であり、さらに好ましくは $5\sim10\%$ である。また鉄原子に対するコバルト原子の量は $0\sim15\%$ 、好ましくは $2\sim8\%$ である。強磁性粉末の $\text{pH}$ は用いる結合剤との組合せにより最適化することが好ましい。その範囲は $4\sim12$ であるが、好ましくは $6\sim10$ である。強磁性粉末は必要に応じ、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{P}$ またはこれらの酸化物などで表面処理を施してもかまわない。その量は強磁性粉末に対し $0.1\sim10\%$ であり表面処理を施すと脂肪酸などの潤滑剤の吸着が $100\text{ mg/m}^2$ 以下になり好ましい。強磁性粉末には可溶性の $\text{Na}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Sr}$ などの無機イオンを含む場合があるが、 $500\text{ ppm}$ 以下であれば特に特性に影響を与えない。

【0062】また、本発明に用いられる強磁性粉末は空孔が少ないほうが好ましくその値は $20\text{ 容量}\%$ 以下、さらに好ましくは $5\text{ 容量}\%$ 以下である。また形状については先に示した条件を満足するように針状、粒状、米粒状、板状等から選択される。強磁性粉末の $\text{SFD0.6}$ 以下を達成するためには、強磁性粉末の $\text{Hc}$ の分布を小さくする必要がある。そのためには、ゲータイトの粒度分布をよくする、 $\gamma$ -ヘマタイトの焼結を防止する、コバルト変性の酸化鉄についてはコバルトの被着速度を従来より遅くするなどの方法がある。

【0063】本発明にはまた、磁化容易軸が平板の垂直方向にある六角板状の強磁性粉末として、板状六方晶フェライト等が例示され、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、鉛フェライト、カルシウムフェライトの各置換体、 $\text{Co}$ 置換体等、六方晶 $\text{Co}$ 粉末が使用できる。具体的にはマグネトブランバイト型のバリウムフ

フェライト及びストロンチウムフェライト、更に一部スピネル相を含有したマグネトブランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト等が挙げられ、特に好ましいものとしてはバリウムフェライト、ストロンチウムフェライトの各置換体である。また、抗磁力を制御するために上記六方晶フェライトに $\text{Co-Ti}$ 、 $\text{Co-Ti-Zr}$ 、 $\text{Co-Ti-Zn}$ 、 $\text{Ni-Ti-Zn}$ 、 $\text{Ir-Zn}$ 等の元素を添加した物を使用することができる。

【0064】バリウムフェライトを用いる場合、板径は六角板状の粒子の板の幅を意味し、電子顕微鏡を使用して測定する。本発明ではこの板径を $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ で、板厚を直径の $1/2 \sim 1/20$ とするとよい。比表面積( $S_{\text{BET}}$ )は、 $1 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、比重は $4 \sim 6$ が好ましい。本発明の下層非磁性層、上層磁性層に使用される結合剤としては従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化系樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用される。熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度が $-100 \sim 150^\circ\text{C}$ 、数平均分子量が $1000 \sim 20000$ 、好ましくは $10000 \sim 100000$ 、重合度が約 $50 \sim 1000$ 程度のものである。このような例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコン樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等があげられる。

【0065】これらの樹脂については朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。また、公知の電子線硬化型樹脂を下層、または上層に使用することも可能である。これらの例とその製造方法については特開昭62-256219号に詳細に記載されている。

【0066】以上の樹脂は単独または組合せて使用できるが、好ましいものとして塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニルビニルアルコール樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体の群から選ばれる少なくとも1種とポリウレタン樹脂の組合せ、またはこれらにポリイソシアネートを組合せたものがあげられる。

【0067】ポリウレタン樹脂の構造はポリエステルポ

リウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタンなど公知のものが使用できる。ここに示したすべての結合剤について、より優れた分散性と耐久性を得るためには必要に応じ、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{P}=\text{O}(\text{OM}_1)$  ( $\text{OM}_2$ )、 $-\text{OP}=\text{O}(\text{OM}_1)$  ( $\text{OM}_2$ )、 $-\text{NR}$ 、 $\text{X}$  (ここで、 $\text{M}$ 、 $\text{M}_1$ 、 $\text{M}_2$  は、 $\text{H}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $-\text{NR}_4$ 、 $-\text{NHR}$ 、を示し、 $\text{R}$ はアルキル基もしくは $\text{H}$ を示し、 $\text{X}$ はハロゲン原子を示す。)、 $\text{OH}$ 、 $\text{NR}^1$ 、 $\text{N}^+ \text{R}^2$ 、( $\text{R}$ は炭化水素基)、エポキシ基、 $\text{SH}$ 、 $\text{CN}$ などから選ばれる少なくとも一つ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをを用いることが好ましい。このような極性基の量は $10^{-1} \sim 10^{-8}$ モル/ $\text{g}$ であり、好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-6}$ モル/ $\text{g}$ である。

【0068】塩化ビニル系共重合体としては、好ましくは、エポキシ基含有塩化ビニル系共重合体が挙げられ、塩化ビニル繰返し単位と、エポキシ基を有する繰返し単位と、所望により $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ および $-\text{PO}(\text{OM})$ 、(以上につき $\text{M}$ は水素原子、またはアルカリ金属)等の極性基を有する繰返し単位とを含む塩化ビニル系共重合体が挙げられる。エポキシ基を有する繰返し単位との併用では、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ を有する繰返し単位を含むエポキシ基含有塩化ビニル系共重合体が好ましい。

【0069】極性基を有する繰返し単位の共重合体中における含有率は、通常 $0.01 \sim 5.0$ モル% (好ましくは、 $0.5 \sim 3.0$ モル%)の範囲内にある。エポキシ基を有する繰返し単位の共重合体中における含有率は、通常 $1.0 \sim 30$ モル% (好ましくは $1 \sim 20$ モル%)の範囲内にある。そして、塩化ビニル系重合体は、塩化ビニル繰返し単位1モルに対して通常 $0.01 \sim 0.5$ モル (好ましくは $0.01 \sim 0.3$ モル)のエポキシ基を有する繰返し単位を含有するものである。

【0070】エポキシ基を有する繰返し単位の含有率が1モル%より低いか、あるいは塩化ビニル繰返し単位1モルに対するエポキシ基を有する繰返し単位の量が $0.01$ モルより少ないと塩化ビニル系共重合体からの塩酸ガスの放出を有効に防止することができないことがあり、一方、 $30$ モル%より高いか、あるいは塩化ビニル繰返し単位1モルに対するエポキシ基を有する繰返し単位の量が $0.5$ モルより多いと塩化ビニル系共重合体の硬度が低くなることがあり、これを用いた場合には磁性層の走行耐久性が低下することがある。

【0071】また、特定の極性基を有する繰返し単位の含有率が $0.01$ モル%より少ないと強磁性粉末の分散性が不十分となることがあり、 $5.0$ モル%より多いと共重合体が吸湿性を有するようになり耐候性が低下する

10

20

30

40

50

ことがある。通常、このような塩化ビニル系共重合体の数平均分子量は、1.5万～6万の範囲内にある。

【0072】このようなエポキシ基と特定の極性基を有する塩化ビニル系共重合体は、例えば、次のようにして製造することができる。例えばエポキシ基と、極性基として $-SO_2N$ とが導入されている塩化ビニル系共重合体を製造する場合には、反応性二重結合と、極性基として $-SO_2Na$ とを有する2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム(反応性二重結合と極性基とを有する単量体)およびジグリシジルアクリレートとを低温で混合し、これと塩化ビニルとを加圧下に、100℃以下の温度で重合させることにより製造することができる。

【0073】上記の方法による極性基の導入に使用される反応性二重結合と極性基とを有する単量体の例としては、上記の2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムの外に2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸およびそのナトリウムあるいはカリウム塩、(メタ)アクリル酸-2-スルホン酸エチルおよびナトリウムあるいはカリウム塩、(無水)マレイン酸および(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸-2-リン酸エステルを挙げることができる。

【0074】また、エポキシ基の導入には、反応性二重結合とエポキシ基とを有する単量体として一般にグリシジル(メタ)アクリレートを用いる。なお、上記の製造法の外に、例えば、塩化ビニルとビニルアルコールなどの重合反応により多官能-OHを有する塩化ビニル系共重合体を製造し、この共重合体と、以下に記載する極性基および塩素原子を含有する化合物とを反応(脱塩酸反応)させて共重合体に極性基を導入する方法を利用することができる。

【0075】 $ClCH_2CH_2SO_2M$ 、 $ClCH_2CH_2OSO_2M$ 、 $ClCH_2COOM$ 、 $ClCH_2PO(OM)_2$ 、

また、この脱塩酸反応を利用するエポキシ基の導入には通常はエピクロヒドリンを用いる。

【0076】なお、該塩化ビニル系共重合体は、他の単量体を含むものであってもよい。他の単量体の例としては、ビニルエーテル(例、メチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル)、 $\alpha$ -モノオレフィン(例、エチレン、プロピレン)、アクリル酸エステル(例、(メタ)アクリル酸メチル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の官能基を含有する(メタ)アクリル酸エステル)、不飽和ニトリル(例、(メタ)アクリロニトリル)、芳香族ビニル(例、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン)、ビニルエステル(例、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等)が例示される。

【0077】本発明に用いられるこれらの結合剤の具体的な例としてはユニオンカーバイト社製：VAGH、VYHH、VMCH、VAGF、VAGD、VROH、VYES、VYNC、VMCC、XYHL、XYSG、PKHH、PKHJ、PKHC、PKFE、日信化学工業社製：MPR-TA、MPR-TA5、MPR-TAL、MPR-TSN、MPR-TMF、MPR-TS、MPR-TM、MPR-TAO、電気化学社製：1000W、DX80、DX81、DX82、DX83、100FD、日本ゼオン社製：MR105、MR110、MR100、400X110A、日本ポリウレタン社製：ニッポランN2301、N2302、N2304、大日本インキ社製：バンデックスT-5105、T-R3080、T-5201、バーノックD-400、D-210-80、クリスボン6109、7209、東洋紡社製：パイロンUR8200、UR8300、UR8600、UR5500、UR4300、RV530、RV280、大日精化社製：ダイフエラミン4020、5020、5100、5300、9020、9022、7020、三菱化成社製：MX5004、三洋化成社製：サンブレンSP-150、旭化成社製：サランF310、F210などがあげられる。

【0078】本発明の上層磁性層に用いられる結合剤は強磁性粉末に対し、5～50重量%の範囲、好ましくは10～35重量%の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は、5～30重量%、ポリウレタン樹脂を用いる場合は2～20重量%、ポリイソシアネートは2～20重量%の範囲でこれらを組合せて用いるのが好ましい。

【0079】本発明の下層非磁性層に用いられる結合剤は、非磁性粉末に対し、合計で5～50重量%の範囲、好ましくは10～35重量%の範囲で用いられる。また、塩化ビニル系樹脂を用いる場合は、3～30重量%、ポリウレタン樹脂を用いる場合は3～30重量%、ポリイソシアネートは0～20重量%の範囲でこれらを組合せて用いるのが好ましい。

【0080】また、本発明において分子量3万以上のエポキシ基含有樹脂を非磁性粉末に対し3～30重量%使用する場合は、エポキシ基含有樹脂以外の樹脂を非磁性粉末に対し3～30重量%使用でき、ポリウレタン樹脂を用いる場合は、3～30重量%、ポリイソシアネートは0～20重量%使用できるが、エポキシ基は結合剤(硬化剤を含む)全重量に対し、 $4 \times 10^{-3} \sim 16 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$ の範囲で含まれることが好ましい。

【0081】本発明において、ポリウレタン樹脂を用いる場合はガラス転移温度が-50～100℃、破断伸びが100～2000%、破断応力は0.05～10Kg/cm<sup>2</sup>、降伏点は0.05～10Kg/cm<sup>2</sup>が好ましい。本発明の磁気記録媒体は基本的には二層からなるが、三層以上であってもよい。三層以上の構成として

は、上層磁性層を2層以上の複数の磁性層することである。この場合、最上層の磁性層と下層磁性層との関係は通常の複数の磁性層の考え方が適用できる。例えば、最上層の磁性層の方が下層磁性層よりも、抗磁力が高く、平均長軸長や結晶子サイズの小さい強磁性粉末を用いるなどの考え方が適用できる。又、下層非磁性層を複数の非磁性層で形成してもかまわない。しかし、大きく分類すれば、上層磁性層、下層非磁性層という構成である。

【0082】従って、結合剤量、結合剤中に占める塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネート、あるいはそれ以外の樹脂の量、磁性層を形成する各樹脂の分子量、極性基量、あるいは先に述べた樹脂の物理特性などを必要に応じ下層と上層磁性層とで変えることはもちろん可能である。本発明に用いるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4-4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、オートルイジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン社製：コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートMTL、武田薬品社製：タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、住友バイエル社製：デスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールN、デスモジュールHL等があり、これらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せで下層非磁性層、上層磁性層ともに用いることができる。

【0083】本発明の上層磁性層に使用されるカーボンブラックはゴム用フアーネス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。比表面積は5~500m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量は10~400ml/100g、粒子径は5μm~300μm、pHは2~10、含水率は0.1~10%、タップ密度は0.1~1g/ccが好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製：BLACK PEARLS 2000、1300、1000、900、800、700、VULCAN XC-72、旭カーボン社製：#80、#60、#55、#50、#35、三菱化成工業社製：#2400B、#2300、#900、#1000、#30、#40、#10B、コンロンピアカーボン社製：CONDUCTEX SC、RAVEN 150、50、40、15などがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで

表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラフアイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで使用することができる。カーボンブラックを使用する場合は強磁性粉末に対する量の0.1~30%で用いることが好ましい。カーボンブラックは磁性層の帯電防止、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。従って本発明に使用されるこれらのカーボンブラックは下層、上層でその種類、量、組合せを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能である。本発明の上層で使用するカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」(カーボンブラック協会編)を参考にすることができる。

【0084】本発明の上層磁性層に用いられる研磨剤としてはα化率90%以上のα-アルミナ、β-アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、α-酸化鉄、コランダム、人造ダイヤモンド、窒化珪素、炭化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、など主としてモース硬度6以上の公知の材料が単独または組合せで使用される。また、これらの研磨剤どうしの複合体(研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの)を使用してもよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物または元素が含まれる場合もあるが主成分が90%以上であれば効果にかわりはない。これら研磨剤の粒子サイズは0.01~2μmが好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる研磨剤を組合せたり、単独の研磨剤でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。タップ密度は0.3~2g/cc、含水率は0.1~5%、pHは2~11、比表面積は1~30m<sup>2</sup>/g、が好ましい。本発明に用いられる研磨剤の形状は針状、球状、サイコロ状、のいずれでも良いが、形状の一部に角を有するものが研磨性が高く好ましい。

【0085】本発明に用いられる研磨剤の具体的な例としては、住友化学社製：AKP-20、AKP-30、AKP-50、HIT-50、日本化学工業社製：G5、G7、S-1、戸田工業社製：TF-100、TF-140、100ED、140EDなどがあげられる。本発明に用いられる研磨剤は下層、上層で種類、量および組合せを変え、目的に応じて使い分けることはもちろん可能である。これらの研磨剤はあらかじめ結合剤で分散処理したのち磁性塗料中に添加してもかまわない。

【0086】本発明に使用される、添加剤としては潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果、などをもつものが使用される。二硫化モリブデン、二硫化タングステン、グラフアイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコーンオイル、極性基をもつシリコーン、脂肪酸変性シリ

コーン、フッ素含有シリコーン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル磷酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、炭素数10~24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、および、これらの金属塩（Li, Na, K, Cuなど）または、炭素数12~22の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、炭素数12~22のアルコキシアルコール、炭素数10~24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）と炭素数2~12の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つ（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）とからなるモノ脂肪酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたはトリ脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステル、炭素数8~22の脂肪酸アミド、炭素数8~22の脂肪族アミン、

20 などが使用できる。これらの具体例としてはラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、ステアリン酸ブチル、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸アミル、ステアリン酸イソオクチル、ミリスチン酸オクチル、ステアリン酸ブトキシエチル、アンヒドロソルビタンモノステアレート、アンヒドロソルビタンジステアレート、アンヒドロソルビタントリスステアレート、オレイルアルコール、ラウリルアルコール、があげられる。

【0087】また、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体、等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類、等のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、磷酸、硫酸エステル基、磷酸エステル基、などの酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または磷酸エステル類、アルキルベタイン型、等の両性界面活性剤

40 等も使用できる。これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」（産業図書株式会社発行）に詳細に記載されている。これらの潤滑剤、帯電防止剤等は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。

【0088】本発明で使用されるこれらの潤滑剤、界面活性剤は下層非磁性層、上層磁性層でその種類、量を必要に応じ使い分けることができる。例えば、下層非磁性

層、上層磁性層で融点の異なる脂肪酸を用い表面へのにじみ出しを制御する、沸点や極性の異なるエステル類を用い表面へのにじみ出しを制御する、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させる、潤滑剤の添加量を下層非磁性層で多くして潤滑効果を向上させるなどが考えられ、無論ここに示した例のみに限られるものではない。

【0089】また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性塗料製造のどの工程で添加してもかまわない、例えば、混練工程前に強磁性粉末と混合する場合、強磁性粉末と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。本発明で使用されるこれら潤滑剤の商品例としては、日本油脂社製：NAA-102, NAA-415, NAA-312, NAA-160, NAA-180, NAA-174, NAA-175, NAA-222, NAA-34, NAA-35, NAA-171, NAA-122, NAA-142, NAA-160, NAA-173K, ヒマシ硬化脂肪酸, NAA-42, NAA-44, カチオンSA, カチオンMA, カチオンAB, カチオンBB, ナイミーンL-201, ナイミーンL-202, ナイミーンS-202, ノニオンE-208, ノニオンP-208, ノニオンS-207, ノニオンK-204, ノニオンNS-202, ノニオンNS-210, ノニオンHS-206, ノニオンL-2, ノニオンS-2, ノニオンS-4, ノニオンO-2, ノニオンLP-20R, ノニオンPP-40R, ノニオンSP-60R, ノニオンOP-80R, ノニオンOP-85R, ノニオンLT-2

30 21, ノニオンST-221, ノニオンOT-221, モノグリMB, ノニオンDS-60, アノンBF, アノンLG, ブチルステアレート, ブチルラウレート, エルカ酸、関東化学社製：オレイン酸、竹本油脂社製：FAL-205, FAL-123, 新日本理化学社製：エヌジエルブLO, エヌジョルブIPM, サンソサイザーE4030, 信越化学社製：TA-3, KF-96, KF-96L, KF-96H, KF410, KF420, KF965, KF54, KF50, KF56, KF-907, KF-851, X-22-819, X-22-822, KF-905, KF-700, KF-393, KF-857, KF-860, KF-865, X-22-980, KF-101, KF-102, KF-103, X-22-3710, X-22-3715, KF-910, KF-3935, ライオンアーマー社製：アーマイドP, アーマイドC, アーモスリップCP, ライオン油脂社製：デュオミンTDO, 日清製油社製：BA-41G, 三洋化成社製：プロファン2012E, ニューボールPE61, イオネットMS-400, イオネットMO-200, イオネットDL-200, イオネットDS-300, イオネットDS-1000, イオネットDO-

50

200などがあげられる。

【0090】本発明で用いられる有機溶媒は任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフラン、等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサノール、などのアルコール類、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸グリコール等のエステル類、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、などのグリコールエーテル系、ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロロベンゼン、などの芳香族炭化水素類、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロロヒドリン、ジクロロベンゼン、等の塩素化炭化水素類、N、N-ジメチルホルムアミド、ヘキサン等のものが使用できる。これら有機溶媒は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、水分等の不純分がふくまれてもかまわない。これらの不純分は30重量%以下が好ましく、さらに好ましくは10重量%以下である。本発明で用いる有機溶媒は必要ならば上層と下層でその種類は同じであることが好ましい。その添加量は変えてもかまわない。下層に表面張力の高い溶媒（シクロヘキサノン、ジオキサンなど）を用い塗布の安定性をあげる、具体的には上層溶剤組成の算術平均値が下層溶剤組成の算術平均値を下回らないことが肝要である。分散性を向上させるためにはある程度極性が強い方が好ましく、下層非磁性層と上層磁性層の塗布液に用いた溶剤がいずれも溶解パラメーターが8~11であり、20℃での誘電率が15以上の溶剤が15%以上含まれることが好ましい。

【0091】本発明の磁気記録媒体の厚み構成は非磁性支持体が1~100μm、好ましくは4~80μm、下層が0.5~10μm、好ましくは1~5μm、上層は0.05μm以上1.0μm以下、好ましくは0.05μm以上0.6μm以下、さらに好ましくは0.05μm以上、0.3μm以下である。上層と下層を合わせた厚みは非磁性支持体の厚みの1/100~2倍の範囲で用いられる。また、非磁性支持体と下層の間に密着性向上のための下塗り層を設けてもかまわない。これらの厚みは0.01~2μm、好ましくは0.05~0.5μmである。また、非磁性支持体の磁性層側と反対側にバックコート層を設けてもかまわない。この厚みは0.1~2μm、好ましくは0.3~1.0μmである。これらの下塗り層、バックコート層は公知のものが使用できる。

【0092】本発明に用いられる非磁性支持体はポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、等のポリエステル類、ポリオレフィン類、セルローストリ

アセテート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、アラミド、芳香族ポリアミドなどの公知のフィルムが使用できる。これらの支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理、などをおこなっても良い。本発明の目的を達成するには、非磁性支持体として中心線平均表面粗さが0.03μm以下、好ましくは0.02μm以下、さらに好ましくは0.01μm以下のものを使用する必要がある。また、これらの非磁性支持体は単に中心線平均表面粗さが小さいだけではなく、1μm以上の粗大突起がないことが好ましい。また、表面の粗さ形状は、必要に応じて支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーとしては一例としてはCa、Si、Tiなどの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機微粉末が挙げられる。

【0093】また、非磁性支持体のテープ走行方向のF-5値は、好ましくは5~50Kg/mm<sup>2</sup>、テープ幅方向のF-5値は、好ましくは3~30Kg/mm<sup>2</sup>であり、テープ長手方向のF-5値がテープ幅方向のF-5値より高いのが一般的であるが、特に幅方向の強度を高くする必要があるときはその限りではない。また、非磁性支持体のテープ走行方向および幅方向の100℃30分での熱収縮率は好ましくは3%以下、さらに好ましくは1.5%以下、80℃30分での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下である。破断強度は両方向とも5~100Kg/mm<sup>2</sup>、弾性率は100~2000Kg/mm<sup>2</sup>が好ましい。

【0094】本発明の磁気記録媒体の磁性塗料を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要なに応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上にわかれていてもかまわない。本発明に使用する強磁性粉末、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。

【0095】本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術の一部の工程として用いることができることはもちろんであるが、混練工程では連続ニーダや加圧ニーダなど強い混練力をもつものを使用することにより本発明の磁気記録媒体の高いBrを得ることができる。連続ニーダまたは加圧ニーダを用いる場合は強磁性粉末と結合剤のすべてまたはその一部（ただし全結合剤の30重量%以上が好ましい）および強磁性粉末100部に対し15~500部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平1-106338号、特開昭64-79274号に記載されている。ま

た、下層非磁性層液を調製する場合には高比重の分散メディアを用いることが望ましく、ジルコニアビーズ、金属ビーズが好適である。

【0096】本発明では、特開昭62-212933号に示されるような同時重層塗布方式を用いることにより、より効率的に生産することができる。本発明のような重層構成の磁気記録媒体を塗布する装置、方法の例として以下のような構成を提案できる。

1. 磁性塗料の塗布で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置等により、まず下層を塗布し、下層がウェット状態のうちに特公平1-46186号や特開昭60-238179号、特開平2-265672号に開示されている支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により上層を塗布する。

2. 特開昭63-88080号、特開平2-17921号、特開平2-265672号に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵する一つの塗布ヘッドにより上層及び下層をほぼ同時に塗布する。

3. 特開平2-174965号に開示されているバックアップロール付きエクストルージョン塗布装置により上層及び下層をほぼ同時に塗布する。

なお、強磁性粉末の凝集による磁気記録媒体の電磁変換特性等の低下を防止するため、特開昭62-95174号や特開平1-236968号に開示されているような方法により塗布ヘッド内部の塗布液に剪断を付与することが望ましい。さらに、塗布液の粘度については、特願平1-312659号に開示されている数値範囲を満足することが好ましい。

【0097】本発明では、上記の下層用塗布液を湿潤状態で重畳して塗布する、所謂ウェット・オン・ウェット塗布方式によって、非磁性支持体上に設ける。本発明で下層と上層を設けるに用いるウェット・オン・ウェット塗布方式とは、初め一層を塗布した後に湿潤状態で可及的速やかに次の層をその上に塗布する所謂逐次塗布方法、及び多層同時にエクストルージョン塗布方式で塗布する方法等をいう。

【0098】ウェット・オン・ウェット塗布方式としては、特開昭61-139929号公報に示した磁気記録媒体塗布方法が使用できる。本発明の媒体を得るためには強力な配向を行う必要がある。1000G（ガウス）以上のソレノイドと2000G以上のコバルト磁石を併用することが好ましく、さらには乾燥後の配向性が最も高くなるように配向前に予め適度の乾燥工程を設けることが好ましい。また、ディスク媒体として、本発明を適用する場合はむしろ配向をランダム化するような配向法が必要である。

【0099】さらに、カレンダー処理ロールとしてエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロールを使用する。また、金属

ロール同志で処理することもできる。処理温度は、好ましくは70℃以上、さらに好ましくは80℃以上である。線圧力は好ましくは200kg/cm、さらに好ましくは300kg/cm以上、その速度は20m/分～700m/分の範囲である。本発明の効果は80℃以上の温度で300kg/cm以上の線圧でより一層効果を上げることができる。本発明の磁気記録媒体の上層およびその反対面のSUS420Jに対する摩擦係数は好ましくは0.5以下、さらに0.3以下、磁性層表面固有抵抗は $10^4 \sim 10^{11}$ オーム/sq、下層を単独で塗布した場合の表面固有抵抗は $10^4 \sim 10^8$ オーム/sq、バック層の表面電気抵抗は $10^3 \sim 10^9$ オームが好ましい。

【0100】上層の0.5%伸びでの弾性率は走行方向、幅方向とも好ましくは300～2000Kg/mm<sup>2</sup>、破断強度は好ましくは2～30Kg/cm<sup>2</sup>、磁気記録媒体の弾性率は走行方向、幅方向とも好ましくは100～1500Kg/mm<sup>2</sup>、残留のびは好ましくは0.5%以下、100℃以下のあらゆる温度での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下、もっとも好ましくは0.1%以下である。

【0101】上層、下層が有する空隙率は、ともに好ましくは30容量%以下、さらに好ましくは20容量%以下である。空隙率は高出力を果たするためには小さい方が好ましいが、目的によってはある値を確保した方が良い場合がある。例えば、繰り返し用途が重視されるデータ記録用磁気記録媒体では空隙率が大きい方が走行耐久性は好ましいことが多い。これらの値を目的に応じた適当な範囲に設定することは容易に実施できることである。

【0102】本発明の磁気記録媒体の磁気特性は磁場5Koeで測定した場合、テープ走行方向の角形比は0.70以上であり、好ましくは0.80以上さらに好ましくは0.90以上である。テープ走行方向に直角な二つの方向の角型比は走行方向の角型比の80%以下となることが好ましい。磁性層のSFDは0.6以下であることが好ましい。

【0103】本発明の磁気記録媒体は、下層と上層を有するが、目的に応じ下層と上層でこれらの物理特性を変えることができるのは容易に推定されることである。例えば、磁性層の弾性率を高くし走行耐久性を向上させると同時に非磁性層の弾性率を磁性層より低くして磁気記録媒体のヘッドへの当たりを良くするなどである。本発明の磁気記録媒体は、以下の物性値の範囲が好ましい。

【0104】本発明の磁気記録媒体を引張り試験試験機で測定したヤング率が400～5000Kg/mm<sup>2</sup>、好ましくは、700～4000Kg/mm<sup>2</sup>であり、前記磁性層のヤング率が400～5000Kg/mm<sup>2</sup>、好ましくは700～4000Kg/mm<sup>2</sup>、降伏応力は3～20Kg/mm<sup>2</sup>、好ましくは3～15Kg/mm<sup>2</sup>、降伏伸びが0.2～8%、0.4～5%であること

10

20

30

40

50



が望ましい。

【0105】これは、強磁性粉末、結合剤、カーボンブラック、無機質粉末、支持体が係わってくるので、耐久性に影響する。又、本発明の磁気記録媒体の曲げ剛性（円環式スティフネス）は全厚が $11.5\mu\text{m}$ より厚い場合は好ましくは $40\sim 300\text{mg}$ 全厚が $10.5\pm 1\mu\text{m}$ では好ましくは $20\sim 90\text{mg}$ 又全厚が $9.5\mu\text{m}$ より薄い場合は好ましくは $10\sim 70\text{mg}$ である。

【0106】これは、主として支持体に関連するもので耐久性を確保する上で重要である。また、本発明磁気記録媒体の $23^\circ\text{C}$ 、 $70\%\text{RH}$ で測定したクラック発生伸度が好ましくは $20\%$ 以下が望ましい。また、本発明磁気記録媒体をX線光電子分光装置を用いて測定した前記磁性層表面の $\text{C}1/\text{Fe}$ スペクトル $\alpha$ が好ましくは $0.3\sim 0.6$ 、 $\text{N}/\text{Fe}$ スペクトル $\beta$ が好ましくは $0.03\sim 0.12$ である。

【0107】これは、強磁性粉末、無機質粉末及び結合剤と関連し、耐久性を得る上で重要である。また、本発明磁気記録媒体を動的粘弾性測定装置を用いて測定した前記磁性層のガラス転移温度 $T_g$ （ $110\text{Hz}$ で測定した動的粘弾性測定の損失弾性率の極大点）が好ましくは $40\sim 120^\circ\text{C}$ であり、弾性率 $E'$ （ $50^\circ\text{C}$ ）が好ましくは $0.8\times 10^{11}\sim 11\times 10^{11}\text{dyne}/\text{cm}^2$ であり、損失弾性率 $E''$ （ $50^\circ\text{C}$ ）が好ましくは $0.5\times 10^{11}\sim 8\times 10^{11}\text{dyne}/\text{cm}^2$ であることが望ましい。また損失正接は、 $0.2$ 以下であることが好ましい。損失正接が大きすぎると粘着故障が出やすい。これらは、バインダー、カーボンブラック、や溶剤と関連し、耐久性に関連する重要な特性である。

【0108】また、前記非磁性支持体と前記磁性層との

下層非磁性層

無機質粉末  $\text{TiO}_2$

平均粒径  $0.035\mu\text{m}$   
結晶系 ルチル  
 $\text{TiO}_2$ 含有量  $90\%$ 以上  
BET法による比表面積  $40\text{m}^2/\text{g}$   
DBP吸油量  $27\sim 38\text{g}/100\text{g}$   
pH 7

カーボンブラック

平均粒径  $16\text{nm}$   
DBP吸油量  $80\text{ml}/100\text{g}$   
pH 8.0  
BET法による比表面積  $250\text{m}^2/\text{g}$   
揮発分  $1.5\%$

塩化ビニル共重合体（MR-110）

$-\text{SO}_3\text{Na}$ 基  $5\times 10^{-6}\text{eq}/\text{g}$ 含む  
エポキシ基（モノマー単位で $3.5$ 重量%）  
重合度 350

ポリエステルポリウレタン樹脂

\*強度が好ましくは $10\text{g}$ 以上であることが望ましい。また、上層磁性層表面の $23^\circ\text{C}$ 、 $70\%\text{RH}$ の鋼球磨耗が好ましくは $0.7\times 10^{-7}\sim 5\times 10^{-7}\text{m}^3$ であることが望ましい。これは、直接に磁性層表面の磨耗を見るもので主に強磁性粉末に関連する耐久性の尺度である。

【0109】又、本発明磁気記録媒体をSEM（電子顕微鏡）で倍率 $50000$ 倍で5枚撮影した前記磁性層表面の研磨剤の目視での数が好ましくは $0.1$ 個/ $\mu\text{m}^2$ 以上であることが望ましい。又、本発明の磁気記録媒体の上層磁性層端面に存在する研磨剤は5個/ $100\mu\text{m}^2$ 以上が好ましい。これらは、磁性層の研磨剤と結合剤により影響を受け、耐久性に効果を発揮する尺度である。

【0110】また、本発明磁気記録媒体をガスクロマトグラフィーを用いて測定した前記磁気記録媒体の残留溶剤が好ましくは $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以下であることが望ましい。又、上層中に含まれる残留溶媒は好ましくは $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、さらに好ましくは $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以下であり、上層に含まれる残留溶媒が下層に含まれる残留溶媒より少ないほうが好ましい。

【0111】また、本発明磁気記録媒体よりTHFを用いて抽出された可溶性固形分の磁性層重量に対する比率であるゾル分率が $15\%$ 以下であることが望ましい。これは、強磁性粉末と結合剤により影響を受けるもので、耐久性の尺度となる。

【0112】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。尚、「部」は重量部を意味する。

基本処方

80部

20部

12部

5部

31	ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI =0.9/2.6/1 -SO <sub>3</sub> Na基 1×10 <sup>-4</sup> eq/g含有 ブチルステアレート ステアリン酸 メチルエチルケトン 上層磁性層：下記各実施例に共通 強磁性合金粉末 組成(%) Fe: Ni: Co=93:3:3 Hc 1600Oe 比表面積 58m <sup>2</sup> /g 結晶子サイズ 170Å 粒子サイズ(長軸長) 0.18μm、針状比 8 飽和磁化(σ <sub>s</sub> ) : 125emu/g 塩化ビニル系共重合体(MR-110) -SO <sub>3</sub> Na基 5×10 <sup>-5</sup> eq/g含有 エポキシ基(モノマー単位で3.5重量%) 重合度 350 ポリエステルポリウレタン樹脂 ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI =0.9/2.6/1 -SO <sub>3</sub> Na基 1×10 <sup>-4</sup> eq/g含有 α-アルミナ(平均粒径 0.3μm) カーボンブラック(平均粒径 0.10μm) ブチルステアレート ステアリン酸 メチルエチルケトン	32 1部 1部 200部  100部     12部   3部   5部 0.5部 1部 2部 200部
----	---	---

上記2つの塗料のそれぞれについて、各成分を連続ニーダーで混練した後、サンドミルを用いて分散させた。得られた分散液にポリイソシアネートを下層非磁性層の塗布液には1部、上層磁性層の塗布液には3部を加え、さらにそれぞれに酢酸ブチル40部を加え、1μmの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、下層非磁性層用及び上層磁性層用の塗布液をそれぞれ調製した。

【0113】得られた下層非磁性層塗布液を乾燥後の厚さが2μmになるように更にその直後にその上に上層磁性層の厚さが0.2μmになるように、厚さ7μmで中心平均表面粗さが0.01μmのポリエチレンテレフタレート支持体上に同時重層塗布を行い、両層がまだ湿潤状態にあるうちに3000ガウスの磁力をもつコバルト磁石と1500ガウスの磁力をもつソレノイドにより配向させ、乾燥後、金属ロールのみから構成される7段の\*

\* カレンダーで温度90℃にて処理を行い、8mmの幅にスリットし、ビデオテープを製造した。

#### 【0114】実施例1

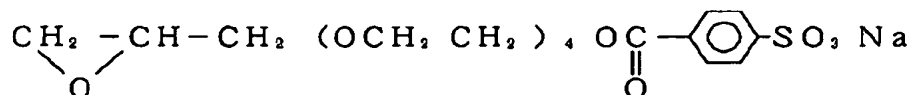
30 基本処方に対して無機質粉末の表面処理剤としてフェニルホスホン酸を2.4部、本発明③に従い無機質粉末、結合剤と同時に添加した。これは、使用粉末の比表面積に対して3μmol/m<sup>2</sup>に当たる量である。

#### 実施例2

基本処方に対して無機質粉末の表面処理剤として下記化9に示されるエポキシ基含有化合物4.8部を本発明に従い添加した。これは、使用粉末の比表面積に対して3μmol/m<sup>2</sup>に当たる量である。

#### 【0115】

40 【化9】



#### 【0116】実施例3

基本処方に対して無機質粉末の表面処理剤としてシランカップリング剤のγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを30部、本発明に従い添加した。これは、使用粉末の比表面積に対して3μmol/m<sup>2</sup>に当たる量である。

#### 実施例4

基本処方の下層の無機質粉末を以下のαFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に変更

αFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 80部  
平均粒径 0.03μm

50 BET法による比表面積 35m<sup>2</sup>/g

g

また、フェニルホスホン酸を2.1部、本発明に従い添加した。これは使用粉末の比表面積に対して $3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ に当たる量である。

## 【0117】実施例5

基本処方の下層の無機質粉末を以下の $\text{BaSO}_4$ に変更

$\text{BaSO}_4$  80部  
平均粒径  $0.04 \mu\text{m}$   
BET法による比表面積  $50 \text{m}^2/\text{g}$

また、フェニルホスホン酸を3.0部、本発明に従い添加した。これは使用粉末の比表面積に対して $3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ に当たる量である。

## 【0118】実施例6

基本処方の下層の無機質粉末を以下の $\text{TiO}_2$ に変更

$\text{TiO}_2$  80部  
平均粒径  $0.08 \mu\text{m}$   
BET法による比表面積  $16 \text{m}^2/\text{g}$

g

また、フェニルホスホン酸を5.5部、本発明に従い添加した。これは使用粉末の比表面積に対して $3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ に当たる量である。

カーボンブラック

平均一次粒子径  $16 \text{nm}$   
DBP吸油量  $80 \text{ml}/100 \text{g}$   
pH 8.0  
BET法による比表面積  $250 \text{m}^2/\text{g}$   
揮発分 1.5%

塩化ビニル共重合体(MR-110)

- $\text{SO}_3\text{Na}$ 基  $5 \times 10^{-6} \text{eq}/\text{g}$  含む  
エポキシ基(モノマー単位で6.5重量%)  
重合度 350

ポリエステルポリウレタン樹脂

ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI  
=0.9/2.6/1  
- $\text{SO}_3\text{Na}$ 基  $1 \times 10^{-4} \text{eq}/\text{g}$  含有

ブチルステアレート

ステアリン酸

メチルエチルケトン

50部

18部

7部

1部

1部

200部

## 比較例2

実施例1の処方と同様であるが塗布方式が逐次方式である。

 $\text{TiO}_2$ 平均粒径  $0.2 \mu\text{m}$ BET法による比表面積  $9 \text{m}^2/\text{g}$ 

## 比較例4

基本処方どうりである。

## 【0123】比較例5

基本処方中の $\text{TiO}_2$ を前もってポリオールのトリメチロールプロパンで表面処理を行ったものを使用した。処方自体は変更はない。

\* $/\text{m}^2$ に当たる量である。

## 【0119】実施例7

基本処方に対して無機質粉末の表面処理剤としてフェニルホスホン酸を2.4部、本発明に従い添加した。これは、使用粉末の比表面積に対して $3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ に当たる量である。また、上層磁性層の厚みを $0.8 \mu\text{m}$ にした。

## 実施例8

基本処方に対して無機質粉末の表面処理剤としてフェニルホスホン酸を0.4部、本発明に従い添加した。これは、使用粉末の比表面積に対して $3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ に当たる量である。

## 【0120】実施例9

基本処方に対して無機質粉末の表面処理剤としてフェニルホスホン酸を20部、本発明に従い添加した。これは使用粉末の比表面積に対して $3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ に当たる量である。

## 比較例1

下層の $\text{TiO}_2$ を使用せず、下記の処方を使用した。

## 【0121】

## ※【0122】比較例3

基本処方の下層の無機質粉末を以下の $\text{TiO}_2$ に変更

※

80部

## 比較例6

基本処方に対して下層無機質粉末分散剤としてラウリン酸を2.4部添加した。これは使用粉末の比表面積に対して $3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ に当たる量である。

## 【0124】比較例7

基本処方に対して下層無機質粉末分散剤としてフェニル

ホスホン酸を0.1部添加した。これは使用粉末の比表面積に対して $0.125 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ に当たる量である。

#### 比較例8

基本処方に対して下層無機質粉末分散剤としてフェニルホスホン酸を3.2部添加した。これは使用粉末の比表面積に対して $40 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ に当たる量である。

#### 【0125】比較例9

基本処方に対して下層無機質粉末分散剤としてフェニルホスホン酸を2.4部添加した。これは使用粉末の比表面積に対して $3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ に当たる量である。また、磁性層の厚みを $1.5 \mu\text{m}$ にした。

#### 比較例10

実施例1の処方で下層の脂肪酸の仕込み量を2.5部とした処方である。

【0126】得られた試料を下記により評価し、その結果を表1、2に示す。

#### 評価方法

中心平均表面粗さ：三次元表面粗さ計（小坂研究所製）

を用い、カットオフ $0.25 \text{mm}$ で測定した。

C/N：富士写真フィルム社製FUIX8 8mmビデオテープを用いて7MHzの信号を記録し、この信号を再生したときの6MHzで発生するノイズをスペクトロアナライザー（HP製）で測定し、このノイズに対する再生信号の比を測定した。

【0127】ジッター：各試料のジッターの値をジッターメーターにより測定した。 $\mu$ 値： $23^\circ\text{C}$ 、RH70%において、試料とステンレスボール（SUS420J：ボール表面粗さRa  $0.06 \sim 0.08 \mu\text{m}$ ；接触式粗さ計cut off  $0.25 \mu$ で測定）とを20gの張力（ $T_1$ ）で接触（巻きつけ角  $180^\circ$ ）させて案内部材を介して試料を水平としてロードセルに保持し、この条件下で、試料を $14 \text{mm}/\text{秒}$ の速度で水平方向に走行させるのに必要な張力（ $T_2$ ）を測定した。この測定値をもとに下記の計算式により摩擦係数 $\mu$ 値を求めた。

【0128】 $\mu = (1/\pi) \cdot \ln(T_2/T_1)$

【0129】

【表1】

材料名	下層無機質粉末		上層厚 ( $\mu\text{m}$ )	表 面 処 理 剤		塗布方式	脂 肪 酸 量		$\mu$ 値	Ra (nm)	C/N (dB)	ジッター ( $\mu\text{sec}$ )
	種 類	粒径 ( $\mu\text{m}$ )		種 類	添加量 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$		仕込み 量 <sup>※1</sup>	遊離脂肪酸量 (%)				
実施例 1	TiO <sub>2</sub> ナノ	0.03	0.2	7-エノ酸	3	同時塗布	0.90	73	0.26	2.0	2.5	0.08
実施例 2	TiO <sub>2</sub> ナノ	0.03	0.2	化9のエポキシ	3	同時塗布	0.88	65	0.28	2.9	1.8	0.14
実施例 3	TiO <sub>2</sub> ナノ	0.03	0.2	SC剤 <sup>※1</sup>	3	同時塗布	0.75	76	0.25	3.1	1.9	0.10
実施例 4	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.02	0.2	7-エノ酸	3	同時塗布	0.90	59	0.29	2.5	2.3	0.10
実施例 5	Ba <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.04	0.2	7-エノ酸	3	同時塗布	0.90	80	0.21	2.9	2.2	0.14
実施例 6	TiO <sub>2</sub> ナノ	0.08	0.2	7-エノ酸	3	同時塗布	0.88	53	0.27	3.0	1.7	0.07
実施例 7	TiO <sub>2</sub> ナノ	0.03	0.8	7-エノ酸	3	同時塗布	1.1	58	0.27	1.8	2.2	0.08
実施例 8	TiO <sub>2</sub> ナノ	0.03	0.2	7-エノ酸	25	同時塗布	0.91	85	0.19	1.9	1.8	0.09
実施例 9	TiO <sub>2</sub> ナノ	0.03	0.2	7-エノ酸	0.5	同時塗布	0.79	52	0.29	2.6	1.8	0.12

※1: γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン ※2: 下層の無機質粉末 (除くカーボン) 100部に対する重量部

試料No	下層無機質粉末		上層厚 ( $\mu\text{m}$ )	表面処理剤		塗布方式	脂肪酸量		$\mu$ 値	Ra ( $\mu\text{m}$ )	C/N (dB)	ジッター ( $\mu\text{sec}$ )
	種類	粒径 ( $\mu\text{m}$ )		種類	添加量 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$		仕込み 量 <sup>**</sup>	遊離脂肪酸量 (%)				
比較例1	カーボン/チタ	0.02	0.2	なし	-	同時塗布	1.3	97	0.17	5.5	-2.4	0.06
比較例2	TiO <sub>2</sub> 44%	0.03	0.2	7-エトキシ/酸	3	逐次塗布	1.3	70	0.28	4.7	-1.5	0.10
比較例3	TiO <sub>2</sub>	0.2	0.2	7-エトキシ/酸	3	同時塗布	0.91	70	0.24	4.2	0.5	0.12
比較例4	TiO <sub>2</sub> 44%	0.03	0.2	なし	-	同時塗布	0.91	38	0.37	3.7	0	0.4
比較例5	TiO <sub>2</sub> 44%	0.03	0.2	トリメチル/酸	3	同時塗布	0.91	43	0.41	3.8	0.3	0.5
比較例6	TiO <sub>2</sub> 44%	0.03	0.2	ラウリン酸	3	同時塗布	0.9 <sup>*</sup>	68 <sup>*</sup>	0.42	3.6	0.6	0.4
比較例7	TiO <sub>2</sub> 44%	0.03	0.2	7-エトキシ/酸	0.125	同時塗布	0.91	48	0.39	3.7	0.4	0.24
比較例8	TiO <sub>2</sub> 44%	0.03	0.2	7-エトキシ/酸	40	同時塗布	0.74	85	0.35	4.2	-0.5	0.10
比較例9	TiO <sub>2</sub> 44%	0.03	2.0	7-エトキシ/酸	3	同時塗布	1.2	70	0.25	1.8	-0.6	0.08
比較例10	TiO <sub>2</sub> 44%	0.03	0.2	7-エトキシ/酸	3	同時塗布	2.5	71	0.38	3.6	-1.2	0.2

・：ラウリン酸は除いた<sup>\*\*</sup>：下層の無機質粉末（除くカーボン）100部に対する重量部

【0131】上表より上記実施例を総括すれば下記の通りである。

実施例1～5：下層無機質粉末の表面処理剤による分散性の向上により表面平滑性が向上し、C/N等の電磁変換特性も向上した。また下層無機質粉末に強く表面処理剤である有機化合物が吸着するため、潤滑剤である脂肪酸、即ちステアリン酸の無機質粉末への吸着を防ぎ脂肪酸を有効に活用しておりジッター、走行性が向上した。

【0132】実施例6：実施例1より無機質粉末の平均

粒径が大きい0.08程度では表面粗さ、電磁変換特性に対して大きな低下はない。

実施例7：実施例1より磁性層が厚いが0.08程度では電磁変換特性の低下はあまりない。

実施例8：実施例1より表面処理剤の量が多いが多少充填度の関係で電磁変換特性が低下したが、効果は充分である。

【0133】実施例9：実施例1より表面処理剤の量が少ないので分散性の低下により表面粗さなどが低下した

が効果は充分である。

比較例1：下層が無機質粉末を含まないので可撓性におとりヘッド当たりなどの低下及び塗布時の下層の表面性の低下による磁性層の表面性劣化により、電磁変換特性の低下をまねいた。

【0134】比較例2：逐次塗布により面性が低下し、電磁変換特性の低下を招いた。

比較例3：下層無機質粉末が大きいために分散性は良好ではあるが、表面性自体は、粗い表面性となった。

比較例4：下層無機質粉末が微粒子により凝集しやすくなり表面性の低下による電磁変換特性の低下及び潤滑剤が粉末に吸着することにより潤滑効果が充分でなく、ジッターなども低下した。

【0135】比較例5～6：表面処理剤のポリオールやラウリン酸は潤滑剤として入れたステアリン酸により交換吸着され、分散性及び走行性も低下した。

比較例7：表面処理剤のフェニルホスホン酸の量が少なかったため分散効果が充分に得ることができず表面性や\*

ポリエステル樹脂（-SO<sub>3</sub>Na基含有）

100部

T<sub>g</sub> 65℃

Na含量 4600ppm

シクロヘキサノン

9900部

得られた下塗液を用いてバーコートにより前記非磁性支持体上に乾燥厚味 0.1μmで塗布した。

※【0138】一方、以下の処方で上層磁性層用塗布液及び下層非磁性層用塗布液を調製した。

上層磁性層用塗布液処方

強磁性粉末：Fe合金粉末（Fe-Co-Ni） 100部

組成：Fe：Co：Ni=92：6：2

焼結防止剤としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を使用

Hc 1600Oe、σ<sub>s</sub> 119emu/g

長軸長 0.13μm、針状比 7

結晶子サイズ 172Å、含水率 0.6重量%

塩化ビニル共重合体 13部

-SO<sub>3</sub>Na 8×10<sup>-3</sup>eq/g、-OH、エポキシ基含有

T<sub>g</sub> 71℃、重合度 300、数平均分子量（Mn）12000

重量平均分子量（Mw）38000

ポリウレタン樹脂 5部

-SO<sub>3</sub>Na 8×10<sup>-3</sup>eq/g含有

-OH 8×10<sup>-3</sup>eq/g含有

T<sub>g</sub> 38℃、Mw 50000

αアルミナ（平均粒径0.15μm） 12部

S <sub>BET</sub> 8.7m<sup>2</sup>/g、pH 8.2、含水率 0.06重量%

シクロヘキサノン 150部

メチルエチルケトン 150部

上記組成物をサンドミル中で6時間混合分散したのち、

★加えて上層磁性層用塗布液を得た。

ポリイソシアネート（コロネートL）及びオレイン酸

【0139】

5部、ステアリン酸7部、ステアリン酸ブチル15部を★

下層非磁性層用塗布液処方

TiO<sub>2</sub> 85部

平均粒径 0.035μm

結晶系 ルチル

\*走行性向上があまり見られなかった。

比較例8：表面処理剤のフェニルホスホン酸の量が非常に多すぎたために下層の表面性の乱れが生じた。

【0136】比較例9：磁性層が厚かったために厚味損失により電磁変換特性が低下した。

比較例10：脂肪酸の仕込み量が多いため膜が可塑化してかえって摩擦係数が上昇、ジッターが悪化した。

実施例10

非磁性粉体としてポリエチレンテレフタレート（厚味10μm、F5値：MD方向 20Kg/mm<sup>2</sup>、TD方向 14Kg/mm<sup>2</sup>、ヤング率：MD方向 750Kg/mm<sup>2</sup>、TD方向 470Kg/mm<sup>2</sup>）又はポリエチレンテレナフタレート（厚味 7μm、F5値：MD方向 22Kg/mm<sup>2</sup>、TD方向 18Kg/mm<sup>2</sup>、ヤング率：MD方向 750Kg/mm<sup>2</sup>、TD方向 750Kg/mm<sup>2</sup>）を用い、その上に以下の処方でディスバ攪拌機で12時間攪拌して下塗液を調製した。

【0137】

43

44

TiO <sub>2</sub> 含有量	90%以上	
表面処理剤	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
S <sub>BET</sub>	35~45 m <sup>2</sup> /g	
真比重	4.1	
pH	6.5~8.0	
カーボンブラック		5部
平均粒径	16 mμ	
DBP吸油量	80 ml/100 g	
pH	8.0	
S <sub>BET</sub>	250 m <sup>2</sup> /g	
着色力	143%	
塩化ビニル共重合体		13部
-SO <sub>3</sub> Na	8×10 <sup>-3</sup> eq/g、-OH、エポキシ基含有	
Tg	71°C、重合度 300、数平均分子量(Mn) 12000	
重量平均分子量(Mw)	38000	
ポリウレタン樹脂		5部
-SO <sub>3</sub> Na	8×10 <sup>-3</sup> eq/g含有	
-OH	8×10 <sup>-3</sup> eq/g含有	
Tg	38°C、Mw 50000	
有機化合物(フェニルホスホン酸)		2.4部
シクロヘキサン		100部
メチルエチルケトン		100部

上記組成物をサンドミル中で4時間混合分散したのち、ポリイソシアネート(コロネートL)5部、オレイン酸5部、ステアリン酸5部、ステアリン酸ブチル15部を加えて下層非磁性層用塗布液を得た。

【0140】上記の塗布液をギャップの異なる2つのドクターを用いて、湿潤状態で塗布したのち、永久磁石3500 Gauss、次いでソレノイド 1600 Gaussにて\*

\*配向処理後、乾燥した。その後、金属ロールと金属ロールによるスーパーカレンダー処理を温度80°Cで行った。塗布厚みは磁性層0.3 μm、非磁性層3.0 μmであった。

【0141】次いで以下の処方により塗布液を調製した。

## BC層処方

カーボンブラック		100部
S <sub>BET</sub>	220 m <sup>2</sup> /g	
平均粒径	17 mμ	
DBP吸油量	75 ml/100 g	
揮発分	1.5%	
pH	8.0	
嵩密度	15 lbs/ft <sup>3</sup>	
ニトロセルロース RS1/2		100部
ポリエステルポリウレタン		30部
ニッポラン(日本ポリウレタン社製)		
分散剤 オレイン酸銅		10部
銅フタロシアニン		10部
硫酸バリウム(沈降性)		5部
メチルエチルケトン		500部
トルエン		500部

上記組成を予備混練し、ロールミルで混練した。次に上※ ※記分散物100重量部に対して、

カーボンブラック		100部
S <sub>BET</sub>	200 m <sup>2</sup> /g	
平均粒径	200 mμ	
DBP吸油量	36 ml/100 g	



pH

8.5

 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (平均粒径 0.2  $\mu$ m)

0.1部

を添加した組成にてサンドグラインダーで分散を行い、  
濾過後、上記分散物100重量部に対して以下の組成を\*

\* 添加し、塗布液を調製した。

【0142】

メチルエチルケトン

120部

ポリイソシアネート

5部

得られた塗布液をバーコーターにより、前記磁性層を設  
けた非磁性支持体の反対側に乾燥厚味0.5  $\mu$ mになる  
よう塗布した。このようにして得られた原反を8mm幅  
に裁断し試料1 (PET支持体) 及び試料2 (PEN支持 10  
体) の8mmビデオテープを作成した。

【0143】得られた8mmビデオテープについて以下  
の測定を行い、その測定結果を得た。

## (1) TEM (透過型電子顕微鏡)

磁性層の超薄切片を観察した。ダイヤモンドカッターで  
媒体を約0.1  $\mu$ m厚味に切り出し、これを透過型電子  
顕微鏡で観察し、写真撮影した。撮影した写真の上下層  
の界面と磁性層表面を隈取りし、IBAS II画像処理装  
置で磁性層厚みを測定し、その平均値dと標準偏差 $\sigma$ と  
を求めた。

【0144】磁性層厚みの平均値dは0.45  $\mu$ mであ  
った。実用上は1  $\mu$ m以下、特に好ましくは0.6  $\mu$ m  
以下であることがわかった。磁性層厚み変動の標準偏差  
 $\sigma$ は、0.008  $\mu$ m以下であった。実用上は $\sigma$ は0.  
02  $\mu$ m以下、特に好ましくは0.01  $\mu$ m以下である  
ことがわかった。前記磁気テープを延伸して磁性層を支  
持体から浮いた状態にし、カッター刃でしごいて磁性層  
を剥離した。この剥離した磁性層500mgを1N-N  
aOH/メタノール溶液100ml中で2時間環流し、  
結合剤を加水分解した。強磁性粉末は比重が大きいため 30  
に底に沈むので上澄み液を除去した。

【0145】次いでデカンテーションにより3回水洗、  
その後THFで3回洗浄した。得られた強磁性粉末は5  
0℃の真空乾燥機で乾燥した。次に得られた強磁性粉末  
をコロジオン中に分散し、TEMを用いて6万倍で観察  
した。その結果、強磁性粉末の粒子長軸長0.13  $\mu$ m  
であり、針状比は10であった。実用上は粒子長軸長は  
0.4  $\mu$ m以下が必要であり、好ましくは0.3  $\mu$ m以  
下であることがわかった。又実用上、針状比は2~20  
が必要であり、好ましくは2~15であることがわかつ  
た。

## (2) AFM (Atomic Force Micro Scope)

表面粗さR<sub>ms</sub>を測定した。磁性層表面をDigital  
Instrument社のNanoscope IIを用い、トンネル電流10nA、バイアス電圧400m  
Vで6  $\mu$ m×6  $\mu$ mの範囲を走査した。表面粗さはこの  
範囲のR<sub>ms</sub>を求めた。

【0146】その結果、R<sub>ms</sub>は6nmであった。実用  
上は10nm以下が必要であり、好ましくは8nm以下 50

であることがわかった。

## (3) 表面粗さ計

3d-MIRAUを用いた表面粗さを測定した。WYK  
O社製TOPO3Dを用いてMIRAU法で約250×  
250mmの面積のRa、R<sub>ms</sub>、Peak-Val  
ley値を測定した。測定波長約650nmにて球面補  
正、円筒補正を加えている。この方式は光干渉にて測定  
する非接触表面粗さ計である。Raは、2.7nmであ  
った。実用上、Raは1~4nmが好ましく、更に好ま  
しくは2~3.5nmであることがわかった。R<sub>ms</sub>は  
3.5nmであった。実用上は1.3~6nmが好まし  
く、更に好ましくは1.5~5nmであることがわかつ  
た。P-V値は20~30nmであった。実用上は80  
nm以下が好ましく、更に好ましくは10~60nmで  
あることがわかった。

## (4) VSM (振動試料型磁束計)

VSMを用いて得られた磁気テープの磁性層の磁気特性  
を測定した。東英工業社製の振動試料型磁束計を用いて  
Hm 5kOeで測定した。

【0147】その結果、Hcは1620Oe、Hr (9  
0°)は1800Oe、Br/Bmは0.82、SFD  
は、0.583であった。実用上Hcは1500~25  
00Oeが必要で、好ましくは1600~2000Oe  
であることがわかった。Hr (90°)は実用上、100  
0~2800Oeが必要で、好ましくは1200~25  
00Oeであることがわかった。Br/Bmは、実用上  
0.75以上が必要で、好ましくは0.8以上であるこ  
とがわかった。SFDは実用上0.7以下が必要で、好  
ましくは0.6以下であることがわかった。

## (5) X線回折

前述の(1)で磁性層より取り出した強磁性粉末を用い  
て、X線回折をした。

【0148】磁気テープを直接にX線回折装置にかけ、  
(4, 4, 0)面と(2, 2, 0)面との回折線の半値  
幅の広がりから求めた。その結果、結晶子サイズは18  
0Åであることがわかった。実上好ましくは400Å  
以下であり、特に好ましくは100~300Åえだるこ  
とがわかった。

## (6) 引っ張り試験

引っ張り試験機で得られた磁気テープのヤング率、降伏  
応力、降伏伸びを測定した。引っ張り試験機 (東洋ボー  
ルドウィン社製万能引っ張り試験機STM-T-50B  
P)を用いて雰囲気23℃、70%RHで引っ張り速度  
10%/分で測定した。

【0149】その結果、磁気テープのヤング率はテープ0.5%伸び弾性率で1200Kg/mm<sup>2</sup>、降伏応力6~7Kg/mm<sup>2</sup>、降伏伸びが0.8%であった。実用上好ましくはヤング率はテープ0.5%伸び弾性率で400~2000Kg/mm<sup>2</sup>、特に好ましくはテープ0.5%伸び弾性率で500~1500Kg/mm<sup>2</sup>であることがわかった。降伏応力は、実用上好ましくは3~20Kg/mm<sup>2</sup>、特に好ましくは4~15であることがわかった。降伏伸びは実用上好ましくは0.2~8%であり、特に好ましくは0.4~5%であることがわかった。

#### (7) 曲げ剛性、円環式スティフネス

ループスティフネステストを用いて、幅8mm、長さ50mmの試料を円環とし、変位速度約3.5mm/秒で変位5mmを与えるのに要する力をmgで表す。

【0150】その結果、8mmのp6-120のテープでは厚さが10.5μmであり、スティフネスは40~60mgであった。実用上厚さが10.5±1μmでは好ましくは、スティフネスは20~90mgであり、特に好ましくは30~70mgであることがわかった。厚さが11.5μm以上の場合は実用上好ましくは40~200mgであることがわかった。厚さが9.5μm以下の場合は、実用上好ましくは10~70mgであることがわかった。

#### (8) 延伸破壊

クラック発生伸度を23℃、70%RHで測定した。

【0151】テープ長さ10cmの試験片の両端を0.1mm/秒の引っ張り速度で引っ張り、400倍で磁性層表面を顕微鏡観察して、磁性層表面に5個以上の明らかな亀裂が発生した伸度を測定する。その結果、発生伸度は4%であった。実用上好ましくは20%以下、特に好ましくは10%以下であることがわかった。

#### (9) 熱収縮率

70℃48時間保存後の磁気テープの熱収縮率を測定した。

【0152】70℃の恒温槽に48時間保存し、その前後の長さの変化を保存前の長さで除して熱収縮率とした。その結果、熱収縮率は0.2%であった。実用上好ましくは0.4%以下であり、特に好ましくは0.1~0.3%であることがわかった。

#### (10) ESCA

C1/FesスペクトルαとN/Fesスペクトルβを測定した。

【0153】α及びβの測定には、X線光電子分光装置(PERKIN-FLMER社製)を用いた。X線源はMgアノードを用い、300Wで測定した。まず、ビデオテープの潤滑剤をn-ヘキサンを用いて洗い流した後、X線光電子分光装置にセットした。X線源と試料とも距離は1cmとした。試料を真空中に排気して5分後からC1-2Pスペクトル、N-1SスペクトルとFe-

2P(3/2)スペクトルを10分間積算し測定した。なお、バリエーションは100eVで一定とした。測定したC1-2PスペクトルとFe-2P(3/2)スペクトルとの積分強度比を計算で求め、αとした。

【0154】又、N-1SスペクトルとFe-2P(3/2)スペクトルとの積分強度比を計算で求めβとした。その結果αは、0.45であり、βは0.07であった。実用上αは好ましくは0.3~0.6であり、特に好ましくは0.4~0.5であることがわかった。実用上βは好ましくは0.03~0.12であり、特に好ましくは0.04~0.1であることがわかった。

#### (11) レオバイブロン

110Hzの動的粘弾性を測定した。

【0155】動的粘弾性測定装置(東洋ボールドウィン社製レオバイブロン)を用い、周波数110Hzでテープの粘弾性を測定した。TgはE'のピーク温度とした。この方法はテープの一端から振動を加え他端に伝播する振動を測定する。その結果、Tgは73℃、E'(50℃)は4×10<sup>10</sup>dyne/cm<sup>2</sup>、E'(50℃)は1×10<sup>11</sup>であった。実用上Tgは好ましくは40~120℃、特に好ましくは50~110℃であることがわかった。実用上E'(50℃)は0.8×10<sup>11</sup>~11×10<sup>11</sup>dyne/cm<sup>2</sup>であり、特に好ましくは、1×10<sup>11</sup>~9×10<sup>11</sup>dyne/cm<sup>2</sup>であることがわかった。実用上E'(50℃)は好ましくは0.5×10<sup>11</sup>~8×10<sup>11</sup>dyne/cm<sup>2</sup>であり、特に好ましくは0.7×10<sup>11</sup>~5×10<sup>11</sup>dyne/cm<sup>2</sup>であることがわかった。

#### (12) 密着強度

180°剥離法により支持体と磁性層との密着強度を測定した。

【0156】8mm幅にスリットしたテープを3M製粘着テープにはりつけ、23℃、70%RHで180°剥離強度を測定した。得られた結果は50gであった。実用上好ましくは密着強度は10g以上であり、特に好ましくは20g以上であることがわかった。

#### (13) 磨耗

磁性層表面の23℃、70%RHの鋼球磨耗を測定した。

【0157】ブレバートガラス上に試料をその両端を接着テープで張り付けて固定し、6.25mmφの鋼球に荷重50gを加えて摺動させた。その際、20mmの距離を速度20mm/secで1回走行させた後、新しい磁性面に鋼球を移動させて同じ操作を20回繰り返した。その後、鋼球の摺動面を40倍の顕微鏡で観察し、その面が円であると仮定して直径を求め、その直径から磨耗量を計算した。

【0158】得られた結果は、0.7×10<sup>-3</sup>~1.1×10<sup>-3</sup>m<sup>3</sup>であった。実用上好ましくは0.1~10<sup>-3</sup>~5×10<sup>-3</sup>m<sup>3</sup>であり、特に好ましくは0.4×1

$0.1 \sim 2 \times 10^{-1} \text{ m}^2$  であった。

(14) SEM (Scanning Electron Microscope)

SEMで磁性層表面状況を観察した。

【0159】日立製電子顕微鏡S-900にて倍率5000倍で5枚撮影して表面の研磨剤を測定した。その結果、研磨剤個数は $0.2 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$  であった。実用上、研磨剤個数は $0.1 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$  以上であり、特に好ましくは $0.12 \text{ 個}/\mu\text{m}^2 \sim 0.5 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$  であることがわかった。

(15) GC (ガスクロマトグラフィー)

GCで磁気テープの残留溶剤を測定した。

【0160】島津製作所製ガスクロマトグラフィーGC-14Aを用いて、 $20 \text{ cm}^3$  の試料を $120^\circ\text{C}$ まで加熱して、媒体中の残留溶剤を測定した。その結果、残留\*

\*溶剤は $8 \text{ mg}/\text{m}^2$  であった。実用上、好ましくは $50 \text{ mg}/\text{m}^2$  以下であり、特に好ましくは $20 \text{ mg}/\text{m}^2$  以下であることがわかった。

(16) ソル分率

磁気テープの磁性層よりTHFにて抽出された可溶固形分の磁性層重量に対する比率を求めた。その結果ソル分率は7%であった。実用上、ソル分率は好ましくは15%以下であり、特に好ましくは10%以下であることがわかった。

10 【0161】上述の方法、特性を有する8mmビデオテープを現在市販されているテープと比較し、その結果を表3に示した。

【0162】

【表3】

	本発明		市販テープ	
	試料1 PET 支持体	試料1 PEN 支持体	(1) メタル 単層テープ	(2) 蒸着 テープ
電磁変換特性				
7MHz出力 (dB)	5. 5	6. 0	3. 0	6. 2
C/N (dB)	4. 3	4. 5	2. 0	4. 1
カラーS/N (dB)	2. 5	2. 6	2. 5	-3. 0
ビデオS/N (dB)	2. 1	2. 3	1. 5	0. 5
耐久性				
ドロップアウト	40	30	30	580
BER ( $\times 10^{-5}$ )	4	2	50	80
ジッター	○	○	○	×
スチル	30分以上	30分以上	30分以上	30分以上
ヘッド磨耗(3)	1. 2	1. 4	2. 0	0. 2
保存安定性(4)	○	○	○	×
走行耐久性	○	○	○	×
スリキズ	○	○	○	△×

(1) : メーカー 富士写真フイルム ロットNo.407209M  
 (2) : メーカー ソニー ロットNo.709011CD  
 (3) :  $\mu\text{m}/100 \text{ hr}$   
 (4) :  $60^\circ\text{C}$ 、90%RH

【0163】尚、評価方法は前記方法もしくは一般的な方法によった。また、判定基準は以下の通りである。

ジッター: ○  $0.2 \mu\text{sec}$ 未満

×  $0.2 \mu\text{sec}$ 以上

保存安定性: ○  $60^\circ\text{C}$ 、90%に2週間保存して表面

に錆がでていないこと。

【0164】×  $60^\circ\text{C}$ 、90%に2週間保存して表面に錆がでていること。

走行耐久性: 8mmカセットに組み込んで120分の再生を100回繰り返した。

51

- 5分以上続く目詰まりが1回も発生しない。
- × 繰り返し100passで目詰まりが発生する。
- スリキズ：スチルモードで10分間走行させた。
- 【0165】○ 目視で傷が認められない。
- × 目視で傷が認められる。
- 【0166】
- 【発明の効果】本発明は、磁性層厚味が1 $\mu$ m以下と極めて薄い塗布型磁気記録媒体の潤滑剤量を好適に制御で

52

き、しかも下層非磁性層の無機質粉末の分散性が向上するので磁性層の表面性が改善できると共に下層及び上層の界面の乱れを抑制して磁性層を均一に確保し、更に、潤滑剤である脂肪酸量を必要最低限の使用で最大の効果を奏するように設計したため、ジッターを抑制した走行性を確保できると共に塗布膜の耐久性、保存性を改善し、しかも金属薄膜型磁気記録媒体に匹敵する電磁変換特性を発揮できる磁気記録媒体を提供する。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第6部門第4区分  
 【発行日】平成8年(1996)10月11日

【公開番号】特開平5-182178  
 【公開日】平成5年(1993)7月23日  
 【年通号数】公開特許公報5-1822  
 【出願番号】特願平4-18420  
 【国際特許分類第6版】

G11B 5/704  
 5/842

【F I】

G11B 5/704 8721-5D  
 5/842 Z 7303-5D

【手続補正書】  
 【提出日】平成7年6月5日  
 【手続補正1】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】特許請求の範囲  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】  
 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性支持体上に無機質粉末を結合剤に分散した下層非磁性層を設け、その上に強磁性粉末を結合剤に分散した上層磁性層を設けた磁気記録媒体において、前記上層磁性層の乾燥厚みが1.0 $\mu$ m以下であり、且つ前記下層非磁性層が脂肪酸と前記無機質粉末に吸着、または反応しうる脂肪酸以外の有機化合物とを含むことを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 前記下層非磁性層に含まれる無機質粉末が金属酸化物であり、前記有機化合物がpKa3以下の有機酸、分子量3000以下のエポキシ基含有化合物、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤から選ばれる少なくとも1種の表面処理剤であることを特徴とする請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項3】 無機質粉末に該無機質粉末に吸着または反応しうる有機化合物を結合剤添加以前あるいは同時に添加し、混合分散した後に脂肪酸を加えて下層非磁性層用塗料を調製し、得られた塗料を非磁性支持体上に塗布して、下層非磁性層を設け、その上に該下層非磁性層が湿潤状態の内に、強磁性粉末を結合剤に分散した上層磁性層用塗料を塗布し、その後配向、乾燥、平滑化処理を行うことを特徴とする前記上層磁性層の乾燥厚みが1.0 $\mu$ m以下である磁気記録媒体の製造方法。

【手続補正2】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0009  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記に記載したとおりのものであり、これにより上記課題を解決することができる。(1)非磁性支持体上に無機質粉末を結合剤に分散した下層非磁性層を設け、その上に強磁性粉末を結合剤に分散した上層磁性層を設けた磁気記録媒体において、前記上層磁性層の乾燥厚みが1.0 $\mu$ m以下であり、且つ前記下層非磁性層が脂肪酸と前記無機質粉末に吸着、または反応しうる脂肪酸以外の有機化合物を含むことを特徴とする磁気記録媒体。(2)前記下層非磁性層に含まれる無機質粉末が金属酸化物であり、前記有機化合物がpKa3以下の有機酸、分子量3000以下のエポキシ基含有化合物、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤から選ばれる少なくとも1種の表面処理剤であることを特徴とする(1)項記載の磁気記録媒体。

【手続補正4】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0011  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】

【0011】(3)無機質粉末に該無機質粉末に吸着または反応しうる有機化合物を結合剤添加以前あるいは同時に添加し、混合分散した後に脂肪酸を加えて下層非磁性層用塗料を調製し、得られた塗料を非磁性支持体上に塗布して、下層非磁性層を設け、その上に該下層非磁性層が湿潤状態の内に、強磁性粉末を結合剤に分散した上層磁性層用塗料を塗布し、その後配向、乾燥、平滑化処理を行うことを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【手続補正5】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0012  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】

【0012】本発明は、下層非磁性層の無機質粉末の分散性を改善して下層非磁性層と上層磁性層との界面の制御を容易にして上層磁性層の表面性を確保すると共に下層非磁性層に含まれる無機質粉末と脂肪酸との相互作用を制御することにより、下層非磁性層及び上層磁性層中の脂肪酸量を制御して、上層磁性層の走行耐久性を改善すると共に特に短波長記録における電磁変換特性を改善したものである。また、本発明の磁気記録媒体の製造方法においては、乾燥膜厚が1μm以下の上層磁性層（以下、単に磁性層または上層とも言う。）を下層非磁性層（以下、単に非磁性層あるいは下層とも言う。）に塗布欠陥がなく設けるために下層塗布液に無機質粉末を含ませたものを使用し、非磁性支持体上にまず該下層が湿潤状態の内に該上層を塗設することを特徴とする。即ち、本発明は、ピンホール、すじなどの塗布欠陥を抑えた大量生産性に優れた磁性層の極めて薄い、強磁性金属薄膜に匹敵する性能をも有する走行耐久性に優れた磁気記録媒体を提供するものである。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】本発明の磁気記録媒体について説明する。本発明の磁気記録媒体は、下層非磁性層に脂肪酸と脂肪酸以外の無機質粉末に吸着、または反応しうる有機化合物を含むことを特徴とする。そして、下層非磁性層に含まれる無機質粉末は、該有機化合物と吸着または反応して無機質粉末表面に担持された状態が確保される。即ち、本発明は、該有機化合物により無機質粉末と脂肪酸との吸着状態の割合あるいは確率を相対的に低減せしめようとするものである。言い換えれば、その結果、下層に含まれる脂肪酸は、無機質粉末と吸着していない遊離状態のものの割合が多くなり、該脂肪酸は上層磁性層表面へ徐々に滲み出て、走行性を改善する機能を果たすものである。また、該遊離状態の脂肪酸量が従来より大きくなったので磁気記録媒体中に含有される脂肪酸の絶対量を従来より低減でき、その結果磁気記録媒体の可塑性による弊害を防止する効果も有する。更に、有機化合物を担持した無機質粉末は、下層の分散性を改善すると言う効果を有する。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】該無機質粉末としては、特に金属酸化物が好ましく、特にTiO<sub>2</sub>（ルチル）、α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、CeO<sub>2</sub>、等が好ましい。該脂肪酸としては、従来潤滑剤として使用されている脂肪酸が使用され、例え

ばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エイジン酸等が挙げられる。該有機化合物としては、上記機能を満足すれば、特に制限はないが、好ましくは、無機質粉末の官能基、例えば、OH基等と反応して化学結合を形成して無機質粉末に強固に担持され得る官能基を有する有機化合物が好ましく、具体的には、pKaが3以下の有機酸、分子量3000以下のエポキシ基含有化合物、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤等の表面処理剤が挙げられ、これらは、単独もしくは組み合わせて使用できる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】本発明の磁気記録媒体を製造するのに好ましい方法は、特にこの有機化合物の下層非磁性層用塗布液調製時における添加のタイミングを規定したものである。即ち、有機化合物は、結合剤と無機質粉末が混合分散される以前あるいは同時に添加されるのが重要であり、脂肪酸を該無機質粉末、有機化合物、結合剤が混合分散された後に添加する方法である。即ち、本発明の磁気記録媒体の製造方法は、下層用塗布液を調製する際、該有機化合物、無機質粉末および結合剤が分散された後に脂肪酸を添加すると、無機質粉末は該有機化合物と吸着しており、かつ樹脂中に分散されているために脂肪酸と無機質粉末との吸着が阻害されることを見出したものである。本発明においては、その効果は特に、有機化合物としてその構造が脂肪酸に比べ特に立体的に複雑である構造を有している有機化合物を選択した場合に顕著である。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】本発明の磁気記録媒体においては、磁気記録媒体の上層及び下層における脂肪酸の全体量と無機質粉末と吸着もしくは反応していない遊離の脂肪酸量（以下、遊離の脂肪酸を遊離脂肪酸と言う）を特定の範囲に設定することにより、良好な特性が得られる。該遊離脂肪酸は、n-ヘキサンで容易に抽出され得るが、遊離脂肪酸でない無機質粉末に吸着した脂肪酸はほとんど抽出されないという性質に基づいて前記の量を規定したものである。即ち、本発明では、脂肪酸が下層及び上層の総重量に対し2.0重量%以下、好ましくは1.5重量%以下になるよう含有させた磁気記録媒体が、n-ヘキサンで抽出される脂肪酸量（即ち遊離脂肪酸量）を50重量%以上、好ましくは60重量%以上に制御したものが

よい。該遊離脂肪酸量が、50重量%未満あるいは絶対量が2.0重量%以上であると上層及び下層からなる塗膜の可塑性が促進されたり、分散性が悪化したりして、表面性、塗膜強度が低下し、かつ上層表面への脂肪酸の供給が減少して走行性が悪化するの好ましくない。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】ガスクロマトグラフィー条件：ソルベントカット使用、カラム温度 150～280℃、昇温速度 8℃/分

本発明において、遊離脂肪酸量を制御する手段は特に制限はなく、任意の手段を適用できるが、無機質粉末を処理するために用いる、無機質粉末に吸着又は反応する有機化合物の種類あるいは量を選択することにより、遊離脂肪酸量を制御することが望ましい。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】本発明において使用される該有機化合物について更に詳述する。pKaが3以上の有機酸としては、 $\alpha$ -ナフチルリン酸、フェニルリン酸、ジフェニルリン酸、p-エチルベンゼンホスホン酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタリン- $\alpha$ -スルホン酸、ナフタリン- $\beta$ -スルホン酸などがある。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正内容】

【0048】以下、本発明が選択可能な一般的事項について述べる。本発明に使用できる無機質粉末は、例えば、金属、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物等の非磁性無機質粉末が挙げられる。具体的にはTiO<sub>2</sub>（ルチル、アナターゼ）、TiO<sub>x</sub>、酸化セリウム、酸化スズ、酸化タングステン、ZnO、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\alpha$ 化率90%以上の $\alpha$ アルミナ、 $\beta$ アルミナ、 $\gamma$ アルミナ、 $\alpha$ 酸化鉄、ゲータイト、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイト、酸化マグネシウム、窒化硼素、2硫化モリブデン、酸化銅、MgCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>、BaSO<sub>4</sub>、炭化珪素、炭化チタンなどが単独または組み合わせて使用される。これら無機質粉末の形状、サイズ等は任意であり、これらは必要に

応じて異なる無機質粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒径分布等を選択することもできる。なお、この無機質粉末には、カーボンブラックは含まれない。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正内容】

【0052】本発明に使用される非磁性無機質粉末としては、特に酸化チタン（特に二酸化チタン）が好ましい。以下、この酸化チタンの製法を詳しく記す。酸化チタンの製法は主に硫酸法と塩素法がある。硫酸法は、イルミナイトの原鉱石を硫酸で蒸留し、Ti、Feなどを硫酸塩として抽出する。硫酸鉄を晶析分離して除き、残りの硫酸チタニル溶液を濾過精製後、熱加水分解を行って、含水酸化チタンを沈殿させる。これを濾過洗浄後、夾雑物質を洗浄除去し、粒径調節剤などを添加した後、800～1000℃で焼成すれば粗酸化チタンとなる。ルチル型とアナターゼ型は加水分解の時に添加される核材の種類により分けられる。この粗酸化チタンを粉碎、整粒、表面処理などを施して作成する。塩素法は原鉱石天然ルチルや合成ルチルが用いられる。鉱石は高温還元状態で塩素化され、TiはTiCl<sub>4</sub>、FeはFeCl<sub>3</sub>となり、冷却により固体となった酸化鉄は液体のTiCl<sub>4</sub>と分離される。得られた粗TiCl<sub>4</sub>は精留により精製した後、核生成剤を添加し、1000℃以上の温度で酸素と瞬間的に反応させ、粗酸化チタンを得る。この酸分解工程で生成した粗酸化チタンに顔料的性質を与えるための仕上げ方法は硫酸法と同じである。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0086

【補正方法】変更

【補正内容】

【0086】本発明の上層磁性層に使用される、添加剤としては潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果、などをもつものが使用される。二硫化モリブデン、二硫化タングステン、グラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコーンオイル、極性基をもつシリコーン、脂肪酸変性シリコーン、フッ素含有シリコーン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、炭素数10～24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、および、これらの金属塩（Li、Na、K、Cuなど）または、炭素数12～22の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわな

い)、炭素数12~22のアルコキシアルコール、炭素数10~24の一塩基性脂肪酸(不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない)と炭素数2~12の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つ(不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない)とからなるモノ脂肪酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたはトリ脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステル、炭素数8~22の脂肪酸アミド、炭素数8~22の脂肪族アミン、などが使用できる。これらの具体例としてはラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、ステアリン酸ブチル、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸アミル、ステアリン酸イソオクチル、ミリスチン酸オクチル、ステアリン酸ブトキシエチル、アンヒドロソルピタンモノステアレート、アンヒドロソルピタンジステアレート、アンヒドロソルピタントリステアレート、オレイルアルコール、ラウリルアルコール、があげられる。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0097

【補正方法】変更

【補正内容】

【0097】本発明の磁気記録媒体の製造方法では、上記の下層用塗布液を湿潤状態で重畳して塗布する、所謂ウェット・オン・ウェット塗布方式によって、非磁性支持体上に設ける。本発明で下層と上層を設けるに用いる\*

カーボンブラック	50部
平均一次粒子径	16 $\mu$ m
DBP吸油量	80ml/100g
pH	8.0
BET法による比表面積	250m <sup>2</sup> /g
揮発分	1.5%
塩化ビニル共重合体(MR-110)	18部
-SO <sub>3</sub> Na基	5×10 <sup>-6</sup> eq/g含む
エポキシ基(モノマー単位で6.5重量%)	
重合度	350
ポリエステルポリウレタン樹脂	7部
ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI	
=0.9/2.6/1	
-SO <sub>3</sub> Na基	1×10 <sup>-4</sup> eq/g含有
ブチルステアレート	1部
ステアリン酸	1部
メチルエチルケトン	200部

比較例2

実施例1の処方と同様であるが塗布方式が乾燥後塗布する逐次方式であって、表2では塗布方式においてこれを「逐次塗布」と表している。

【手続補正18】

\*ウェット・オン・ウェット塗布方式とは、初め一層を塗布した後に湿潤状態で可及的速やかに次の層をその上に塗布する所謂逐次塗布方法、及び多層同時にエクストルージョン塗布方式で塗布する方法等をいう。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0114

【補正方法】変更

【補正内容】

【0114】実施例1

基本処方に対して無機質粉末の表面処理剤としてフェニルホスホン酸を2.4部、無機質粉末、結合剤と同時に添加した。これは、使用粉末の比表面積に対して3 $\mu$ mol/m<sup>2</sup>に当たる量である。ステアリン酸は後で添加した(このような添加順序によったものを、以下では「本発明に従い」という)。

実施例2

基本処方に対して無機質粉末の表面処理剤として下記化9に示されるエポキシ基含有化合物4.8部を本発明に従い添加した。これは、使用粉末の比表面積に対して3 $\mu$ mol/m<sup>2</sup>に当たる量である。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0121

【補正方法】変更

【補正内容】

【0121】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0122

【補正方法】変更

【補正内容】

【0122】比較例4



基本処方どうりである。

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0123

【補正方法】変更

【補正内容】

【0123】比較例6

基本処方に対して下層無機質粉末分散剤としてラウリン酸を2.4部添加した。これは使用粉末の比表面積に対して $3\mu\text{mol}/\text{m}^2$ に当たる量である。

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0125

【補正方法】変更

【補正内容】

【0125】比較例9

基本処方に対して下層無機質粉末分散剤としてフェニルホスホン酸を2.4部添加した。これは使用粉末の比表面積に対して $3\mu\text{mol}/\text{m}^2$ に当たる量である。また、磁性層の厚みを1.5 $\mu\text{m}$ にした。

【手続補正22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0130

【補正方法】変更

【補正内容】

【0130】

【表2】

比較例	下層無機質粉末		上層厚 ( $\mu\text{m}$ )	表面処理剤		塗布方式	脂肪酸量		$\mu$ 値	Ra (nm)	C/N (dB)	ジッター ( $\mu\text{sec}$ )
	種類	粒径 ( $\mu\text{m}$ )		種類	添加量 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$		仕込み 量 <sup>**</sup>	遊離割合 (%)				
比較例1	カーボン	0.02	0.2	なし	—	同時塗布	1.3	97	0.17	5.5	-2.4	0.06
比較例2	TiO <sub>2</sub> 粉	0.03	0.2	フェニルホスホン酸	3	逐次塗布	1.3	70	0.28	4.7	-1.5	0.10
比較例4	TiO <sub>2</sub> 粉	0.03	0.2	なし	—	同時塗布	0.91	98	0.37	3.7	0	0.4
比較例6	TiO <sub>2</sub> 粉	0.03	0.2	ラウリン酸	3	同時塗布	0.9*	68*	0.42	3.6	0.6	0.4
比較例9	TiO <sub>2</sub> 粉	0.03	2.0	フェニルホスホン酸	3	同時塗布	1.2	70	0.25	1.8	-0.6	0.08

\*：ラウリン酸は除いた\*\*：下層の無機質粉末（除くカーボン）100部に対する重量部

【手続補正23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0134

【補正方法】変更

【補正内容】

【0134】比較例2：逐次塗布により面性が低下し、電磁変換特性の低下を招いた。

比較例4：下層無機質粉末が微粒子により凝集しやすくなり表面性の低下による電磁変換特性の低下及び潤滑剤

が粉末に吸着することにより潤滑効果が充分でなく、ジッターなども低下した。

【手続補正24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0135

【補正方法】変更

【補正内容】

【0135】比較例6：表面処理剤のラウリン酸は潤滑剤としていたステアリン酸により交換吸着され、分散性及び走行性も低下した。

【手続補正25】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0136

【補正方法】変更

【補正内容】

【0136】比較例9：磁性層が厚かったために厚味損失により電磁変換特性が低下した。

実施例10

非磁性粉体としてポリエチレンテレフタレート（厚味10μm、F5値：MD方向 20Kg/mm<sup>2</sup>、TD方

向 14Kg/mm<sup>2</sup>、ヤング率：MD方向750Kg/mm<sup>2</sup>、TD方向 470Kg/mm<sup>2</sup>）又はポリエチレンテレナフタレート（厚味 7μm、F5値：MD方向 22Kg/mm<sup>2</sup>、TD方向18Kg/mm<sup>2</sup>、ヤング率：MD方向 750Kg/mm<sup>2</sup>、TD方向 750Kg/mm<sup>2</sup>）を用い、その上に以下の処方でディスパ攪拌機で12時間攪拌して下塗液を調製した。

【手続補正26】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0165

【補正方法】変更

【補正内容】

【0165】○ 目視で傷が認められない。

× 目視で傷が認められる。

BER測定方法（Bit error rate）：コンピュータにてランダム信号を24-25変換した。スクランブルドインターリーブドNRZ-I信号をテスト信号とし、本テスト信号を記録／再生したデータをPR4復調して得たデータを、テスト信号と比較して、エラーを検出して、そのエラーの比率をBERとする。